

**MÁRIO NUNO DUARTE CAETANO BENTO DIAS**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO MATERIAL INORGÂNICO  
NA FORMAÇÃO DE H<sub>2</sub>S E HCl DURANTE A  
CO-GASIFICAÇÃO DE C.D.R. COM CARVÃO**

Dissertação apresentada para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, especialidade de Engenharia da Reacção Química, pela Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia.

Lisboa  
(2008)



## Agradecimentos

À Doutora Isabel Cabrita, Directora do Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental (DEECA) do INETI, pela disponibilização de meios e recursos que tornaram possível a realização da presente dissertação.

Ao Professor Ibrahim Gulyurtlu, meu orientador, pelo seu apoio constante, pela sua disponibilidade e amizade, pelos conselhos, pelos seus incentivos e pelo apoio científico prestado ao longo de todo o trabalho.

À Doutora Filomena Pinto, minha co-orientadora, pelo apoio, pelos conselhos, e pela orientação científica, bem como pela sua disponibilidade ao longo dos anos em que temos desenvolvido trabalho no grupo de gasificação do INETI.

Ao Professor Nunes da Ponte, igualmente meu orientador e elo de ligação à Faculdade de Ciências e Tecnologia, pela sua disponibilidade e apoio.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo apoio financeiro prestado através de uma atribuição de Bolsa de Doutoramento, ao abrigo do PIDDAC, que tornou possível a realização e edição este trabalho.

Ao Mestre Pedro Azevedo, pela amizade, pela disponibilidade, pela paciência pelas longas e proveitosas discussões e pelos conselhos.

Aos Engenheiros Carlos Carolino, Valter Ferreira e Carlos Vilela, por todo o apoio prestado na elaboração do trabalho experimental. À Mestre Paula Teixeira, pela amizade e esclarecimento de algumas dúvidas relacionadas com aspectos de estatística.

Ao Mestre Rui Pereira, pela amizade e companheirismo e pelas medições de consumo eléctrico do reactor de gasificação.

Ao Professor Francisco Avelino e à Professora Maria Clara Magalhães do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, pela possibilidade que me deram em utilizar o programa FactSage e por todo apoio prestado aquando da minha estadia na referida Universidade.

À Doutora Helena Lopes pela colaboração e esclarecimento de dúvidas ao longo de todo o período de realização deste trabalho.

À Dr.<sup>a</sup> Márcia Freire e à Dr.<sup>a</sup> Margarida Galhetas, agradeço a realização do trabalho de caracterização de amostras de combustível, de carbonizado e cinzas de ciclone.

A senhora Maria José Fino pela amizade e simpatia que tem demonstrado ao longo dos anos em que tenho estado no INETI, bem como pelo seu trabalho de fotocópia e encadernação, que tornou possível a apresentação desta dissertação.

À Senhora Teresa Magalhães do Departamento de Materiais do INETI, pela preciosa ajuda na análise de difracção de raio X.

Aos Senhores Ricardo Silva e António Cruchinho pela amizade e apoio técnico prestado.

À Marina, pela paciência e espírito de sacrifício que demonstrou ter ao atravessar este longo caminho ao meu lado.

Por último aos meus pais pelo apoio, carinho, amizade, encorajamento, incentivo, dedicação e esforço a quem dedico esta dissertação de Doutoramento.

## Resumo

O objectivo principal deste trabalho relaciona-se com a compreensão dos mecanismos de formação de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$  durante a co-gasificação de C.D.R. com carvão. A presença de material inorgânico nas cinzas dos combustíveis utilizados poderá ter alguma influência na formação e subseqüentes reacções de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$ , tornando-se importante compreender qual a extensão da influência destes materiais na formação destas espécies, encaradas como contaminantes do gás produzido.

A utilização de misturas de C.D.R. com carvão em gasificação poderá contribuir para a redução das quantidades de resíduos depositadas em aterro. Sendo a gasificação um processo menos poluente do que a incineração, a gasificação destes materiais poderá traduzir-se num menor impacto ambiental. Os C.D.R. são materiais heterogéneos e portanto as quantidades de S, Cl e material inorgânico poderão variar tornando relevante o estudo de potenciais sinergias entre os C.D.R. e o carvão com o objectivo de 1) minimizar a emissão de poluentes gasosos, 2) minimizar a quantidade de cinza produzida e 3) aproveitar o material inorgânico, que pode desempenhar actividade catalítica conduzindo à redução da formação de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$ .

Com este estudo foi determinada uma aparente relação linear entre os teores de enxofre nos combustíveis e a formação de  $\text{H}_2\text{S}$ , sendo que no entanto a forma sob a qual o enxofre se encontra nos combustíveis poderá desempenhar um importante papel na conversão do enxofre em  $\text{H}_2\text{S}$ . No caso do  $\text{HCl}$ , a referida relação não pareceu ser tão clara. Foi igualmente determinado que maiores temperaturas de operação promovem a formação de  $\text{H}_2\text{S}$ , ao mesmo tempo que reduzem a formação de  $\text{HCl}$ , e que enquanto o aumento da quantidade de oxigénio poderá conduzir à redução da formação de  $\text{H}_2\text{S}$ , não terá impacto significativo na formação de  $\text{HCl}$ .

No que diz respeito aos metais foi verificado que Ca, Fe e Zn terão um papel importante na redução da formação de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$ , enquanto que K e Na terão apenas influência na formação de  $\text{HCl}$  e o Al e a Si, não afectaram nem a formação de  $\text{H}_2\text{S}$  nem a de  $\text{HCl}$ .

Palavras Chave: Gasificação, C.D.R.,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ , material inorgânico

## Abstract

This work was undertaken in order to understand the mechanisms for the formation of  $H_2S$  and  $HCl$  during the co-gasification of coal with RDF. The presence of the inorganic material in the fuels used could have influence on the formation of both  $H_2S$  and  $HCl$  during the gasification and therefore it is important to know the final fate of these inorganic materials.

The use of RDF mixed with coal in a gasification process could help in reducing the amounts of wastes deposited in landfills. As the gasification process is more environmentally friendly, the use of RDF for gasification could have lower negative impact on the environment. The RDF is a heterogeneous material and the amount of S, Cl and inorganic matter could significantly vary. Furthermore, the form of presence of S and Cl could also be different. It is, therefore, essential to study the synergy between coal and RDF to 1) minimize the emissions of gaseous pollutants, 2) minimize the amount of ash produced and 3) use the inorganic material that can act as catalyst in the reduction of  $H_2S$  and  $HCl$  formation.

In the scope of this study it was determined a relation between the amount of S-fuel and the formation of  $H_2S$ , regardless the form in which this sulphur exists in the solid fuel may play an important role in the conversion of S-fuel into  $H_2S$ . For the  $HCl$  the relation mentioned above did not seem so clear. It was also determined that higher temperatures favour the release of  $H_2S$  as the emission of  $HCl$  tends to be reduced. The increase of oxygen amounts in the system appears to result in lower  $H_2S$  formation but showed no effect on  $HCl$  emissions.

The results showed that Ca, Fe and Zn may play an important role on the reduction of  $H_2S$  and  $HCl$  formation, while K and Na only seem to affect  $HCl$  formation and Al and Si did not show any evidence of affecting the formation of  $H_2S$  neither  $HCl$ .

**Key Words:** Gasification, RDF,  $H_2S$ ,  $HCl$ , inorganic matter

## Lista de Símbolos

$\text{CH}_2\text{S}$ : Concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ -(g/L),

$C_p$ : Calor específico-(kJ/kg.K),

$d_p$ : diâmetro da partícula-(m),

$e$ : Fracção de vazios-(0,45),

$g$ : Aceleração da gravidade-(9,81m/s<sup>2</sup>),

$G_i^0$ : Energia de Gibbs padrão-(J),

$\dot{m}$ : Caudal mássico-(kg/h),

$M_x$ : Massa molar de x-(g/mol),

$n$ : Tamanho da amostra,

$n_i$ : Numero de moles,

$NI$ : Normalidade da solução padrão  $\text{I}_2$ -(g-eq/L),

$NT$ : Normalidade da solução padrão de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01N-(g-eq/L),

$P_i$ : Pressão parcial-(bar),

$PTN$ : Pressão e temperatura normais,

$Re_{mf}$ : Numero de Reynolds para a velocidade mínima de fluidização-(Adimensional),

$s$ : Desvio Padrão,

$u_{mf}$ : Velocidade mínima de fluidização-(m/s),

$U_c, U_r$ : Coeficientes de transferência de calor por convecção e radiação-(kJ/h.m<sup>2</sup>.°C),

$V_{mstd}$ : Volume de amostra de gás nas condições padrão-(L),

$VIT$ : Volume da solução  $\text{I}_2$  usada na titulação~25mL,

$VTT$ : Volume de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01N usado na titulação-(mL),

$x_i$ : Variável,

$\bar{x}$ : Média aritmética,

$X_i$ : Fracção molar,

$\Delta h$ : Entalpia de vaporização-(kJ/kg),

$\Delta H_c^\circ$ : Calor de Combustão-(kJ/kg),

$\rho_s$ : Massa específica do sólido-(kg/m<sup>3</sup>),

$\rho_g$ : Massa específica do fluido à temperatura de reacção-(kg/m<sup>3</sup>),

$\mu$ : Viscosidade do fluido à temperatura de reacção-(N.s/m<sup>2</sup>),

$\gamma_i$ : Coeficiente de actividade,

$\phi$ : Coeficiente de esfericidade-(0,75).

## Lista de Notações

%m/m: Percentagem mássica,

%v/v: Percentagem volúmica,

A.S.T.M.: *American Society for Testing and Materials*,

CnHm: Conjunto de hidrocarbonetos como propano, propeno, etano, eteno, butano, buteno,

C.C.G.I.: Ciclo combinado com gasificação integrada,

C.D.R.: Combustível derivado de resíduos,

CDRxCPy: Mistura com x% de C.D.R. e y% de carvão Puertollano,

CK: Carbonato de potássio,

DEECA: Departamento de engenharia energética e controlo ambiental,

DC: Dolomite calcinada,

DRX: Difracção de Raio X,

DMTP: Departamento de materiais e tecnologias da produção,

E.P.A.: *Environmental Protection Agency*,

E.T.A.R.: Estação de tratamento de águas residuais,

E.U.A.: Estados Unidos da América,

L.C.C.: Laboratório de caracterização de combustíveis ,

L.C.M.I.: Laboratório de caracterização de materiais inorgânicos,

OF: Óxido de ferro,

P.C.: Poder calorífico,

PE: Polietileno,

P.C.I.: Poder calorífico inferior,

P.C.S.: Poder calorífico superior,

RE: Razão de equivalência,

R.U.: Reino Unido,

R.S.U.: Resíduo(s) sólido(s) urbano(s),

ssc: Seco sem cinzas,

ZM: Óxido de zinco moído,

ZP: Óxido de zinco em forma de pélete,

ZM+DC: Mistura de óxido de zinco moído com dolomite calcinada,

ZP+DC: Mistura de óxido de zinco em forma de pélete com dolomite calcinada,

ZM+OF: Mistura de óxido de zinco moído com óxido de ferro.



# Índice de Matérias

<b>AGRADECIMENTOS</b>	<b>I</b>
<b>RESUMO</b>	<b>III</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>IV</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b>	<b>V</b>
<b>LISTA DE NOTAÇÕES</b>	<b>VI</b>
<b>ÍNDICE DE MATÉRIAS</b>	<b>VII</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>X</b>
<b>ÍNDICE DE QUADROS</b>	<b>XIII</b>
<b>CAPÍTULO I</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>1.1. PREÂMBULO</b>	<b>1</b>
<b>1.2. GASIFICAÇÃO</b>	<b>2</b>
<b>1.3. RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS COMO COMBUSTÍVEL - C.D.R.</b>	<b>4</b>
1.3.1. MODELOS DE QUALIDADE	6
<b>1.4. CARACTERIZAÇÃO DOS C.D.R.</b>	<b>7</b>
<b>1.5. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO</b>	<b>8</b>
1.5.1. COMPOSIÇÃO DO CARVÃO	9
1.5.2. COMPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE DIFERENTES COMBUSTÍVEIS	10
<b>1.6. JUSTIFICAÇÃO DO TEMA</b>	<b>12</b>
1.6.1. CARACTER INOVADOR DA DISSERTAÇÃO	14
<b>1.7. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO</b>	<b>17</b>
<b>CAPÍTULO II</b>	<b>19</b>
<b>2. MATERIAL INORGÂNICO</b>	<b>19</b>
<b>2.1. EFEITO DO MATERIAL INORGÂNICO NA GASIFICAÇÃO</b>	<b>20</b>
<b>2.2. EFEITO DO MATERIAL INORGÂNICO NA AGLOMERAÇÃO DO LEITO</b>	<b>22</b>
<b>2.3. VOLATILIZAÇÃO DOS METAIS</b>	<b>24</b>
2.3.1. METAIS ALCALINOS - VOLATILIZAÇÃO	26
2.3.2. MECANISMOS DE VOLATILIZAÇÃO DE METAIS ALCALINOS	29
<b>2.4. ESPÉCIES DE ENXOFRE E A NECESSIDADE DA SUA REMOÇÃO</b>	<b>32</b>
2.4.1. ESTRUTURAS DE ENXOFRE NOS COMBUSTÍVEIS	33
2.4.2. FORMAÇÃO DE H <sub>2</sub> S: FRACÇÃO INORGÂNICA	35
2.4.3. FORMAÇÃO DE H <sub>2</sub> S: FRACÇÃO ORGÂNICA	37
2.4.4. FORMAÇÃO DE ALGUMAS ESPÉCIES DE ENXOFRE	39
2.4.5. EFEITO DO MATERIAL MINERAL E METAIS NA FORMAÇÃO DE H <sub>2</sub> S	45
2.4.6. EFEITO CATALÍTICO	49
2.4.6.1. Espécies de Cálcio	50
2.4.6.2. Espécies de Zinco	52
2.4.6.3. Espécies de Ferro	53
2.4.7. INFLUÊNCIA DO CARBONIZADO	54
<b>2.5. ESPÉCIES DE CLORO E A NECESSIDADE DA SUA REMOÇÃO</b>	<b>56</b>
2.5.1. ESTRUTURAS DE CLORO NOS COMBUSTÍVEIS	57
2.5.2. FORMAÇÃO DE ALGUMAS ESPÉCIES DE CLORO	60
2.5.3. EFEITO DO MATERIAL MINERAL NA FORMAÇÃO DE HCl	65

2.5.4. FORMAÇÃO DE HCL: METAIS ALCALINOS.....	68
2.5.5. EFEITO CATALÍTICO .....	72
2.5.5.1. <i>Espécies de cálcio</i> .....	73
2.5.5.2. <i>Espécies de sódio</i> .....	75
2.5.5.3. <i>Espécies de zinco</i> .....	77
2.5.6. INFLUÊNCIA DO CARBONIZADO .....	78
<b>2.7. SIMULAÇÃO .....</b>	<b>80</b>
<b>CAPÍTULO III.....</b>	<b>84</b>
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>84</b>
<b>3.1. INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>85</b>
<b>3.2. TÉCNICA EXPERIMENTAL DOS ENSAIOS DE GASIFICAÇÃO .....</b>	<b>89</b>
<b>3.3. COMBUSTÍVEL E LEITO .....</b>	<b>90</b>
3.3.1. ANÁLISE DO COMBUSTÍVEL.....	91
3.3.2. ANÁLISES DO LEITO .....	93
<b>3.4. DEFINIÇÃO DE ENSAIOS .....</b>	<b>94</b>
<b>3.5. TÉCNICA ANALÍTICA .....</b>	<b>98</b>
3.5.1. COMPOSIÇÃO DO GÁS.....	98
3.5.2. AMOSTRAGEM E QUANTIFICAÇÃO DE ESPÉCIES DE ENXOFRE .....	102
3.5.3. AMOSTRAGEM E QUANTIFICAÇÃO DE ESPÉCIES DE CLORO .....	104
3.5.4. QUANTIFICAÇÃO DE CARBONO, ENXOFRE E CLORO NOS SÓLIDOS .....	106
3.5.5. DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS NOS SÓLIDOS.....	107
<b>3.6. SIMULAÇÃO .....</b>	<b>108</b>
<b>CAPÍTULO IV .....</b>	<b>111</b>
<b>4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>111</b>
<b>4.1. VALIDAÇÃO DE ENSAIOS E RESULTADOS .....</b>	<b>111</b>
4.1.1. VALIDAÇÃO DOS ENSAIOS .....	112
4.1.2. VALIDAÇÃO DE RESULTADOS .....	118
<b>4.2. EFEITO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS NA QUALIDADE DO GÁS.....</b>	<b>121</b>
4.2.1. EFEITO DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA COMBUSTÍVEL .....	121
4.2.2. EFEITO DA TEMPERATURA .....	123
4.2.3. EFEITO DA RAZÃO DE EQUIVALÊNCIA .....	126
<b>4.3. EFEITO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS NA CONCENTRAÇÃO DE H<sub>2</sub>S.....</b>	<b>128</b>
4.3.1. EFEITO DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA COMBUSTÍVEL .....	128
4.3.2. EFEITO DA TEMPERATURA .....	132
4.3.3. EFEITO DA RE COM VAPOR .....	136
4.3.4. EFEITO DA RE E DO VAPOR .....	140
<b>4.4. EFEITO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS NA CONCENTRAÇÃO DE HCL.....</b>	<b>143</b>
4.4.1. EFEITO DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA COMBUSTÍVEL .....	143
4.4.2. EFEITO DA TEMPERATURA .....	147
4.4.3. EFEITO DA RE COM VAPOR .....	151
4.4.4. EFEITO DA RE E DO VAPOR .....	152
<b>4.5. EFEITO DOS METAIS – DIFRACÇÃO RX .....</b>	<b>156</b>
<b>4.6. EFEITO DE CATALISADORES .....</b>	<b>158</b>
4.6.1. EFEITO NA COMPOSIÇÃO DO GÁS.....	160
4.6.2. EFEITO NA CONCENTRAÇÃO DE H <sub>2</sub> S.....	163
4.6.3. EFEITO NA CONCENTRAÇÃO DE HCL.....	169
<b>CAPÍTULO V.....</b>	<b>175</b>

<b>5. SIMULAÇÃO .....</b>	<b>175</b>
<b>5.1.EFEITO DOS METAIS .....</b>	<b>175</b>
5.1.1. EFEITO DO CÁLCIO .....	175
5.1.2. EFEITO DO POTÁSSIO.....	179
5.1.3. EFEITO DO ZINCO.....	181
5.1.4. EFEITO DO FERRO .....	183
5.1.5. EFEITO DO SÓDIO .....	186
5.1.6. EFEITO DO ALUMÍNIO.....	191
5.1.7. EFEITO DO SILÍCIO .....	194
<b>5.2. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS COM A SIMULAÇÃO .....</b>	<b>197</b>
5.2.1. EFEITO DO COMBUSTÍVEL .....	197
5.2.2. EFEITO DA TEMPERATURA .....	202
5.2.3. EFEITO DA RE COM VAPOR .....	206
5.2.4. EFEITO DA RE SEM VAPOR.....	210
5.2.5. EFEITO DO VAPOR SEM OXIGÉNIO .....	214
<b>CAPÍTULO VI.....</b>	<b>219</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>219</b>
<b>6.1. COMPOSIÇÃO DO GÁS.....</b>	<b>219</b>
<b>6.2.SULFURETO DE HIDROGÉNIO .....</b>	<b>220</b>
<b>6.3.CLORETO DE HIDROGÉNIO.....</b>	<b>223</b>
<b>6.4. SIMULAÇÃO .....</b>	<b>225</b>
<b>6.5. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO .....</b>	<b>225</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>227</b>
<b>ANEXO A: CALIBRAÇÃO ANALÍTICA DO ROTÂMETRO DE N<sub>2</sub> E O<sub>2</sub> .....</b>	<b>243</b>
<b>ANEXO B: VELOCIDADE DE FLUIDIZAÇÃO.....</b>	<b>244</b>
<b>ANEXO C: BALANÇO ENERGÉTICO AO GASIFICADOR .....</b>	<b>246</b>
<b>ANEXO D: SIMULAÇÃO DO EFEITO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS NA FORMAÇÃO DE H<sub>2</sub>S E HCL.....</b>	<b>252</b>
<b>ANEXO E: DIAGRAMAS DE FASE-BASE DE DADOS DO FACTSAGE .....</b>	<b>265</b>
<b>ANEXO F: QUADROS TERMODINÂMICOS .....</b>	<b>268</b>
<b>ANEXO H: RESULTADOS DE FACTSAGE .....</b>	<b>290</b>

## Índice de Figuras

Figura 2.1: Classificação dos metais de acordo com a volatilidade [Zevenhoven et al., 2004].....	26
Figura 2.2: Ligação do cloro à estrutura do carvão [Huggins et al., 1995].....	59
Figura 3.1: Fotografia da instalação de gasificação (Vista Geral).....	84
Figura 3.2: Esquema geral da instalação de gasificação.....	88
Figura 3.3: Cromatografia gasosa.....	99
Figura 3.4: Montagem utilizada para captura de $H_2S$ [E.P.A.].....	103
Figura 3.5: Montagem utilizada para captura de $HCl$ [E.P.A.].....	105
Figura 3.6: Princípio de funcionamento da electroforese capilar.....	106
Figura 3.7: Princípio de funcionamento da difracção de raio-x [Chang, 1994].....	108
Figura 3.8: Exemplo de um menu de entrada do módulo de Equilíbrio do FactSage.....	109
Figura 3.9: Exemplo de um menu de saída do módulo de Equilíbrio do FactSage.....	109
Figura 4.1: Comparação entre os valores reais e teóricos do caudal de oxigénio.....	113
Figura 4.2: Comparação entre os valores reais e teóricos do caudal de combustível.....	114
Figura 4.3: Comparação entre os valores reais e teóricos do caudal de vapor.....	115
Figura 4.4: Comparação entre os valores reais e teóricos do caudal de azoto.....	115
Figura 4.5: Variações de pressão na zona do leito e do freeboard.....	116
Figura 4.6: Variações de temperatura na zona do freeboard.....	118
Figura 4.7: Variações de temperatura na zona do leito.....	118
Figura 4.8: Variações de temperatura na zona abaixo do leito.....	118
Figura 4.9a: Repetibilidade de resultados relativos aos componentes maioritários do gás.....	119
Figura 4.9b: Repetibilidade de resultados relativos ao $H_2S$ e $HCl$ .....	120
Figura 4.10: Efeito da variação da quantidade de carvão na composição do gás.....	122
Figura 4.11: Efeito da variação da quantidade de carvão nos parâmetros de gasificação.....	122
Figura 4.12: Efeito da variação da temperatura na composição do gás.....	124
Figura 4.13: Efeito da variação da temperatura nos parâmetros de gasificação.....	124
Figura 4.14: Efeito da variação da RE na composição do gás.....	126
Figura 4.15: Efeito da variação da RE nos parâmetros de gasificação.....	126
Figura 4.16: Efeito da variação da quantidade de carvão na concentração de $H_2S$ .....	129
Figura 4.17: Efeito da variação da quantidade de carvão na retenção de enxofre nos sólidos.....	130
Figura 4.18: Efeito da variação da quantidade de carvão na taxa de recuperação de enxofre (face à entrada).....	131
Figura 4.19: Efeito da variação da temperatura na concentração de $H_2S$ .....	133
Figura 4.20: Efeito da variação da temperatura na retenção de enxofre nos sólidos.....	134
Figura 4.21: Efeito da variação da temperatura na taxa de recuperação de enxofre (face à entrada).....	136
Figura 4.22: Efeito da variação da RE na concentração de $H_2S$ .....	137
Figura 4.23: Efeito da variação da RE na retenção de enxofre nos sólidos.....	138
Figura 4.24: Efeito da variação da RE na taxa de recuperação de enxofre (face à entrada).....	139
Figura 4.25: Efeito da variação da RE (sem vapor) na concentração de $H_2S$ .....	141
Figura 4.26: Efeito da variação da quantidade de vapor (sem $O_2$ ) na concentração de $H_2S$ .....	141
Figura 4.27: Efeito da variação da RE (sem vapor) na retenção de enxofre nos sólidos.....	142
Figura 4.28: Efeito da variação da quantidade de vapor (sem $O_2$ ) na retenção de enxofre nos sólidos.....	142
Figura 4.29: Efeito da RE (sem vapor) na taxa de recuperação de enxofre (face à entrada).....	143
Figura 4.30: Efeito da variação de vapor (sem $O_2$ ) na taxa de recuperação de enxofre (face à entrada).....	143
Figura 4.31: Efeito da variação da quantidade de carvão na concentração de $HCl$ .....	144
Figura 4.32: Efeito da variação da quantidade de carvão na retenção de cloro nos sólidos.....	145
Figura 4.33: Efeito da variação da quantidade de carvão na taxa de recuperação de cloro (face à entrada).....	146
Figura 4.34: Efeito da variação da temperatura na concentração de $HCl$ .....	147
Figura 4.35: Efeito da variação da temperatura na retenção de cloro nos sólidos.....	149
Figura 4.36: Efeito da variação da temperatura na taxa de recuperação de cloro (face à entrada).....	150
Figura 4.37: Efeito da variação da RE na concentração de $HCl$ .....	151
Figura 4.38: Efeito da variação da RE (sem vapor) na concentração de $HCl$ .....	153
Figura 4.39: Efeito da variação do vapor (sem $O_2$ ) na concentração de $HCl$ .....	153
Figura 4.40: Efeito da RE (sem vapor) na retenção de cloro nos sólidos.....	155
Figura 4.41: Efeito da variação da quantidade de vapor (sem $O_2$ ) na retenção de cloro nos sólidos.....	155
Figura 4.42: Efeito da RE (sem vapor) na taxa de recuperação de cloro (face à entrada).....	156
Figura 4.43: Efeito da variação da quantidade de vapor (sem $O_2$ ) na taxa de recuperação de enxofre (face à entrada).....	156
Figura 4.44: Difractograma do resíduo carbonoso resultante do ensaio CDR70CP30.....	157
Figura 4.45: Difractograma das cinzas de ciclone resultantes do ensaio CDR70CP30.....	158

Figura 4.46: Efeito da adição de catalisadores no leito, 30% (m/m), na composição do gás produzido. ....	160
Figura 4.47: Efeito da adição de catalisadores no leito, 30% (m/m), nos parâmetros de gasificação. ....	160
Figura 4.48: Efeito do aumento da quantidade de ZM na composição do gás de gasificação. ....	161
Figura 4.49: Efeito do aumento da quantidade de ZM nos parâmetros de gasificação. ....	161
Figura 4.50: Efeito de ZM e OF na composição do gás de gasificação. ....	163
Figura 4.52: Efeito da adição de catalisadores no leito, 30% (m/m), na concentração de $H_2S$ na corrente gasosa. ....	164
Figura 4.53: Efeito do aumento da quantidade de ZM na concentração de $H_2S$ na corrente gasosa. ....	167
Figura 4.54: Efeito da adição de ZM e OF na concentração de $H_2S$ na corrente gasosa. ....	168
Figura 4.55: Efeito da adição de catalisadores no leito, 30% (m/m), na concentração de HCl na corrente gasosa. ....	169
Figura 4.56: Efeito do aumento da quantidade de ZM na concentração de HCl na corrente gasosa. ....	172
Figura 4.57: Efeito de ZM e OF na concentração de HCl na corrente gasosa. ....	173
Figura 5.1: Simulação do efeito da variação da razão Ca/C na formação de espécies de enxofre. ....	176
Figura 5.2: Simulação do efeito da variação da razão Ca/C na formação de espécies de cloro. ....	177
Figura 5.3: Simulação do efeito da variação da razão Ca/C na formação de espécies sódio e potássio. ....	178
Figura 5.4: Simulação do efeito da variação da razão K/C na formação de espécies de enxofre. ....	179
Figura 5.5: Simulação do efeito da variação da razão K/C na formação de espécies de cloro. ....	180
Figura 5.6: Simulação do efeito da variação da razão Zn/C na formação de espécies de enxofre. ....	181
Figura 5.7: Simulação do efeito da variação da razão Zn/C na formação de espécies de cloro. ....	182
Figura 5.8: Simulação do efeito da variação da razão Zn/C na formação de espécies sódio e potássio. ....	183
Figura 5.9: Simulação do efeito da variação da razão Si/C na formação de espécies de enxofre. ....	184
Figura 5.10: Simulação do efeito da variação da razão Fe/C na formação de espécies de cloro. ....	185
Figura 5.11: Simulação do efeito da variação da razão Na/C na formação de espécies de enxofre. ....	187
Figura 5.12: Simulação do efeito da variação da razão Na/C na formação de espécies sódio. ....	188
Figura 5.13: Simulação do efeito da variação da razão Na/C na formação de espécies de cloro. ....	189
Figura 5.14: Simulação do efeito da variação da razão Na/C na formação de aluminosilicatos. ....	190
Figura 5.15: Simulação do efeito da variação da razão Al/C na formação de espécies de cloro. ....	191
Figura 5.16: Simulação do efeito da variação da razão Al/C. ....	192
Figura 5.17: Simulação do efeito da variação da razão Al/C na formação de espécies de cloro. ....	192
Figura 5.18: Simulação do efeito da variação da razão Si/C na formação de espécies de enxofre. ....	194
Figura 5.19: Simulação do efeito da variação da razão Si/C na formação de silicatos. ....	195
Figura 5.20: Simulação do efeito da variação da razão Si/C na formação de espécies de cloro. ....	196
Figura 5.21: Comparação dos resultados experimentais com os resultados do FactSage para o efeito da variação da quantidade de carvão na concentração de $H_2S$ . ....	198
Figura 5.22: Evolução dos teores de espécies de enxofre com o aumento de carvão. ....	199
Figura 5.23: Comparação dos resultados experimentais com os resultados do FactSage para o efeito da variação da quantidade de carvão na concentração de HCl. ....	200
Figura 5.24: Evolução dos teores de espécies de cloro com o aumento de carvão. ....	200
Figura 5.25: Comparação dos resultados experimentais com os resultados do FactSage para o efeito da variação da temperatura na concentração de $H_2S$ . ....	202
Figura 5.26: Evolução dos teores de espécies de enxofre com o aumento da temperatura. ....	203
Figura 5.27: Comparação dos resultados experimentais com os resultados do FactSage para o efeito da variação da temperatura na concentração de HCl. ....	204
Figura 5.28: Evolução dos teores de espécies de cloro com o aumento da temperatura. ....	205
Figura 5.29: Comparação dos resultados experimentais com os resultados do FactSage para o efeito da RE na concentração de $H_2S$ . ....	206
Figura 5.30: Evolução dos teores de espécies de enxofre com o aumento da RE. ....	207
Figura 5.31: Comparação dos resultados experimentais com os resultados do FactSage para o efeito da RE na concentração de HCl. ....	208
Figura 5.32: Evolução dos teores de espécies voláteis de cloro com o aumento da RE. ....	209
Figura 5.33: Efeito da RE na formação de espécies oxidadas de potássio, sódio e ferro. ....	209
Figura 5.34: Comparação dos resultados experimentais com os resultados do FactSage para o efeito da RE (sem vapor) na concentração de HCl. ....	210
Figura 5.35: Evolução dos teores de espécies de enxofre com o aumento da RE (sem vapor). ....	211
Figura 5.36: Comparação dos resultados experimentais com os resultados do FactSage para o efeito da RE (sem vapor) na concentração de HCl. ....	212
Figura 5.37: Evolução dos teores de espécies de cloro com o aumento da RE (sem vapor). ....	213
Figura 5.38: Efeito da RE (com vapor) na formação de espécies oxidadas de potássio, sódio e ferro. ....	213

<i>Figura 5.39: Comparação dos resultados experimentais com os resultados do FactSage para o efeito do vapor (sem O<sub>2</sub>) na concentração de H<sub>2</sub>S.</i>	215
<i>Figura 5.40: Efeito da variação da quantidade de vapor (sem O<sub>2</sub>) na formação de H<sub>2</sub>S por grama de combustível alimentado.</i>	216
<i>Figura 5.41: Evolução dos teores de espécies de enxofre com o aumento do vapor (sem O<sub>2</sub>).</i>	216
<i>Figura 5.42: Comparação dos resultados experimentais com os resultados do FactSage para o efeito da variação de vapor (sem O<sub>2</sub>) na concentração de HCl.</i>	217
<i>Figura 5.43: Evolução dos teores de espécies de cloro com o aumento do vapor (sem O<sub>2</sub>).</i>	218
<i>Figura A.1.a: Calibração do rotâmetro de azoto.</i>	243
<i>Figura B1: Velocidade de Fluidização.</i>	245
<i>Figura C1: Diagrama do sistema de gasificação com caudais de entrada e saída.</i>	246
<i>Figura D1: Simulação do efeito da variação da temperatura na formação de espécies de enxofre.</i>	252
<i>Figura D2: Simulação do efeito da variação da temperatura na formação de espécies de cloro.</i>	253
<i>Figura D3: Simulação do efeito da RE (na presença de vapor) na formação de espécies de enxofre.</i>	255
<i>Figura D4: Simulação do efeito da RE (na presença de vapor) na formação de espécies de cloro.</i>	256
<i>Figura D5: Simulação do efeito da variação da quantidade de vapor (na presença de oxigénio) na formação de espécies de enxofre.</i>	257
<i>Figura D6: Simulação do efeito da variação da quantidade de vapor (na presença de oxigénio) na formação de espécies de cloro.</i>	258
<i>Figura D7: Simulação do efeito da RE (na ausência de vapor) na formação de espécies de enxofre.</i>	259
<i>Figura D8: Simulação do efeito da RE (na ausência de vapor) na formação de espécies de cloro.</i>	261
<i>Figura D9: Simulação do efeito da variação da quantidade de vapor (na ausência de O<sub>2</sub>) na formação de espécies de enxofre.</i>	262
<i>Figura D10: Simulação do efeito da variação da quantidade de vapor (na ausência de O<sub>2</sub>) na formação de espécies de cloro.</i>	264
<i>Figura E1: Diagrama de fase do NaCl.</i>	265
<i>Figura E2: Diagrama de fase do (NaCl)<sub>2</sub>.</i>	265
<i>Figura E3: Diagrama de fase do KCl.</i>	266
<i>Figura E4: Diagrama de fase do FeCl<sub>2</sub>.</i>	266
<i>Figura E5: Diagrama de fase do ZnCl<sub>2</sub>.</i>	267
<i>Figura E6: Diagrama de fase do ZnS.</i>	267

## Índice de Quadros

<i>Quadro 1.1: Efeito do agente de gasificação no P.C. do gás produzido [Franco, 2000].</i>	4
<i>Quadro 1.2: Tipos de C.D.R. de acordo com A.S.T.M.</i>	5
<i>Quadro 1.3: Comparação entre C.D.R. normalizado e C.D.R. tipicamente utilizado em Itália [Niessen et al., 1996, Curujeira et al., 2005, Granatstein, 2003, Caputo et al., 2002].</i>	6
<i>Quadro 1.4: Caracterização física dos C.D.R. [Cozzani et al., 1995].</i>	7
<i>Quadro 1.5: Caracterização física dos C.D.R. em vários países Europeus [Leavans et al., 2003].</i>	7
<i>Quadro 1.6: Teores médios de enxofre e cloro em vários combustíveis [Zevehoven et al., 2004].</i>	12
<i>Quadro 1.7: Teores de enxofre, cloro e amoníaco admissíveis em certos equipamentos [Van Paasen et al., 2006].</i>	13
<i>Quadro 2.1: Estruturas de enxofre em diversos combustíveis [Zevehoven et al., 2004].</i>	33
<i>Quadro 2.2: Temperatura de formação de H<sub>2</sub>S a partir de espécies orgânicas de enxofre [García-Labiano et al., 1995, Uzun et al., 2006].</i>	38
<i>Quadro 2.3: Classificação dos minerais no carvão em termos de actividade catalítica com enxofre [Attar, 1978].</i>	47
<i>Quadro 2.4: Reacções de formação e consumo de H<sub>2</sub>S [Attar, 1978].</i>	48
<i>Quadro 2.5: Efeito de alguns aditivos na remoção de H<sub>2</sub>S, [Van Paasen et al., 2006].</i>	49
<i>Quadro 2.6: Reacções de formação de HCl [Furimsky et al., 2003].</i>	70
<i>Quadro 3.1: Características do medidor CO/CO<sub>2</sub> Binos 100.</i>	90
<i>Quadro 3.2: Métodos seguidos para a análise imediata e elementar do combustível.</i>	91
<i>Quadro 3.3: Caracterização dos carvões utilizados.</i>	92
<i>Quadro 3.4: Teores de metais nas cinzas dos combustíveis utilizados.</i>	92
<i>Quadro 3.5: Formas de cloro e enxofre nos combustíveis.</i>	93
<i>Quadro 3.6: Aditivos utilizados.</i>	93
<i>Quadro 3.7: Definição dos ensaios de gasificação.</i>	96
<i>Quadro 3.8: Características do cromatógrafo.</i>	101
<i>Quadro C1: Caracterização das correntes de entrada.</i>	247
<i>Quadro C2: Caracterização das correntes de saída.</i>	247
<i>Quadro C3: Energia à entrada do gasificador.</i>	250
<i>Quadro C4: Energia à saída do gasificador.</i>	251
<i>Quadro F1: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre CaO e H<sub>2</sub>S, [Módulo de Reacção do FactSage].</i>	268
<i>Quadro F2: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre CaCO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S, [Módulo de Reacção do FactSage].</i>	269
<i>Quadro F3: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre ZnO e H<sub>2</sub>S, [Módulo de Reacção do FactSage].</i>	270
<i>Quadro F4: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre ZnCO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S, [Módulo de Reacção do FactSage].</i>	271
<i>Quadro F5: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S, [Módulo de Reacção do FactSage].</i>	272
<i>Quadro F6: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre FeO e H<sub>2</sub>S, [Módulo de Reacção do FactSage].</i>	273
<i>Quadro F7: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S, [Módulo de Reacção do FactSage].</i>	274
<i>Quadro F8: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e HCl, [Módulo de Reacção do FactSage].</i>	275
<i>Quadro F9: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre CaCl<sub>2</sub> e K<sub>2</sub>O, [Módulo de Reacção do FactSage].</i>	276
<i>Quadro F10: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre CaCl<sub>2</sub> e K<sub>2</sub>O, [Módulo de Reacção do FactSage].</i>	277
<i>Quadro F11: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre CaO e HCl, [Módulo de Reacção do FactSage].</i>	278
<i>Quadro F12: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre CaCO<sub>3</sub> e HCl, [Módulo de Reacção do FactSage].</i>	279
<i>Quadro F13: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre ZnO e HCl, [Módulo de Reacção do FactSage].</i>	280
<i>Quadro F14: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre ZnO e HCl, [Módulo de Reacção do FactSage].</i>	281
<i>Quadro F15: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e HCl, [Módulo de Reacção do FactSage].</i>	282
<i>Quadro F16: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre FeO e HCl, [Módulo de Reacção do FactSage].</i>	283
<i>Quadro F17: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e HCl, [Módulo de Reacção do FactSage].</i>	284
<i>Quadro F18: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre FeCO<sub>3</sub> e HCl, [Módulo de Reacção do FactSage].</i>	285
<i>Quadro F19: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre CaCl<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>O, [Módulo de Reacção do FactSage].</i>	286
<i>Quadro F20: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre CaCl<sub>2</sub> e K<sub>2</sub>O, [Módulo de Reacção do FactSage].</i>	287

<i>Quadro F21: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre Na<sub>2</sub>O e HCl, [Módulo de Reacção do FactSage].</i>	288
<i>Quadro F22: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e HCl, [Módulo de Reacção do FactSage].</i>	289
<i>Quadro H1: Exemplo de resultados do FactSage.</i>	290



# Capítulo I

## 1. Introdução

### 1.1. Preâmbulo

Num cenário mundial onde há cada vez mais certezas relativamente às alterações climáticas, às suas causas e consequências e onde a instabilidade dos preços dos combustíveis fósseis é cada vez mais uma constante, existe a necessidade de encontrar novas alternativas energéticas que representem, preferencialmente, um recurso endógeno e renovável e onde a procura de novas tecnologias, mais eficientes e menos poluentes, é uma necessidade e uma obrigação.

A gasificação de resíduos enquadra-se perfeitamente nas premissas apresentadas no parágrafo anterior, com a vantagem adicional de permitir a redução das quantidades de material enviado para aterro, com todas as vantagens económicas, ambientais e sociais daí decorrentes.

Na realidade, a gasificação de resíduos tem vindo a ser alvo de interesse na Europa, Estados Unidos (em alguns Estados), Canadá e fundamentalmente no Japão, quer por uma necessidade de encontrar uma solução, viável, à incineração, quer por limitações de espaço que condicionam a deposição em aterro, quer por questões de natureza ambiental (Schwager *et al.*, 2003). No Japão, esta tecnologia está bastante disseminada e tem sido alvo de uma crescente atenção e interesse (Schwager *et al.*, 2003).

De acordo com Strange (2002) as cerca de  $230 \times 10^6$  t de R.S.U. (Resíduos Sólidos Urbanos) produzidas anualmente na Europa seriam suficientes para satisfazer cerca de 5% das suas necessidades energéticas. Contudo, não só apenas uma fracção destes resíduos é utilizada, como recurso energético, como em mais de 90% das situações (U.E.) em que são de facto utilizados com este fim, a tecnologia utilizada é a incineração, com as baixas eficiências que lhe são características (13-24%), com a emissão de CO<sub>2</sub> e outros gases com efeito de estufa para a atmosfera e com gastos adicionais na limpeza de gás, resultado das cada vez mais apertadas restrições ambientais (Malkow, 2004).

Independentemente do combustível utilizado, e embora existam alguns problemas operacionais por resolver, nomeadamente a produção de alcatrões, o futuro da gasificação parece ser promissor, fundamentalmente devido à grande versatilidade do gás produzido, que poderá ser utilizado na produção de hidrogénio, síntese química, e mesmo como combustível para um forno, caldeira, motor ou turbina. No mercado aparecem cada vez mais fabricantes de gasificadores e, mais importante, fabricantes de equipamentos específicos a acoplar ao gasificador para aproveitamento do gás produzido.

## 1.2. Gasificação

As origens da gasificação remontam ao Séc. XVII. Desde a concepção da ideia, a gasificação passou por uma série de passos de desenvolvimento. O primeiro gasificador comercial foi construído em França em 1840 e até ao fim da II Guerra Mundial a gasificação adquiriu uma grande importância, em especial na Alemanha, devido à escassez de gasolina durante a Segunda Guerra Mundial (1939-1945) (Turare, 1997).

Esta tecnologia foi praticamente esquecida até aos anos 70 do século XX, tendo sido, após este período, re-descoberta, ganhando uma importância cada vez maior desde então.

A gasificação pode ser definida como um processo de conversão termoquímica, através do qual se transforma um combustível (carvão, biomassa, resíduos, etc.), num produto gasoso, por acção da temperatura e na presença de quantidades subestequiométricas de agentes oxidantes, constituído fundamentalmente por CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e hidrocarbonetos mais pesados (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>) e que poderá ser utilizado como combustível ou como gás de síntese.

A E.P.A. (*Environmental Protection Agency*) define a gasificação como um processo em que há conversão de um material rico em carbono num gás de síntese, através de um processo que envolve oxidação parcial do combustível numa atmosfera redutora, na presença de vapor e a temperaturas suficientemente altas, onde a matéria inorgânica do combustível é convertida num sólido vitrificado e os halogéneos são convertidos em ácidos (EPA, 2003).

As características do gás produzido, em termos de poder calorífico (P.C.), de teor em alcatrões e mesmo da presença ou não de espécies químicas de enxofre, de cloro e azoto,

estão intimamente relacionadas com o tipo de combustível que é sujeito à gasificação, com o tipo de reactor ou tecnologia, com as condições de operação (nomeadamente a temperatura do processo) e com o tipo de agente oxidante utilizado.

Usualmente são considerados três tipos de agentes de gasificação: ar, oxigénio e vapor, sendo ainda possível considerar misturas destes.

A utilização de ar como agente de oxidação tem vantagens óbvias a nível económico, sendo bastante utilizado em unidades pequenas ( $\leq 50\text{MW}$ ). No entanto é produzido um gás de baixo poder calorífico (cerca de 10-15% do poder calorífico do gás natural), fundamentalmente devido à presença de azoto (78,0% (v/v) no ar) que, sendo, um inerte tem um efeito diluidor (Franco, 2000).

O azoto necessita de calor sensível para atingir a temperatura de reacção de gasificação (Prins *et al.*, 2003), aumentando o número de moléculas de oxigénio necessárias às reacções de gasificação. Deste modo reduz-se a razão de energia química/calor sensível no gás permitindo o aumento do volume, o que implica que o sistema de limpeza de gás para uma unidade que opere a ar e a pressão atmosférica seja, muitas vezes, maior do que o próprio gasificador (Hotchkiss *et al.*, 2002).

A utilização de oxigénio puro em detrimento do ar, é outra alternativa. Não acarreta os problemas de diluição e por isso não implica grandes unidades de tratamento de gás nem de diminuição do P.C., minimiza a formação de compostos de azoto, acelera a destruição de alcatrões e evita formação de espécies a partir de compostos fenólicos (Klein, 2002). No entanto, tem desvantagens económicas, devido aos custos de produção de  $\text{O}_2$  (o consumo de energia auxiliar é inferior a 8% numa unidade que use ar, enquanto que numa que opere com oxigénio é de 15%) (IEA, 2005).

Outra vantagem associada à utilização de oxigénio puro é o facto das reacções de oxidação que ocorrem no gasificador serem suficientes para fornecer calor ao sistema, não havendo necessidade de fornecimentos externos-Gasificação Autotérmica (Hartmut, 2001).

A utilização de vapor, conduz à produção de um gás de médio poder calorífico ( $15\text{-}20\text{MJ/Nm}^3$ ) tendo geralmente maiores teores de  $\text{H}_2$ , não “estimula” a formação de

compostos de azoto (tal como na situação em que se utiliza oxigénio puro) e a sua utilização é desejável quando se pretende “melhorar” cataliticamente o gás (Aznar *et al.*, 1997).

Se for considerado, como referência, o poder calorífico do gás natural (cerca de 35MJ/Nm<sup>3</sup>), conclui-se que o gás produzido por um processo de gasificação é de baixo ou médio poder calorífico, dependendo em grande medida do agente de gasificação.

Apresenta-se de seguida o Quadro 1.1 onde se pode constatar a relação existente entre o agente de gasificação e o P.C. do gás produzido.

Quadro 1.1: Efeito do agente de gasificação no P.C. do gás produzido [Franco, 2000].

Processo	Agente de Gasificação	Poder Calorífico (MJ/Nm <sup>3</sup> )
Gasificação Directa	Ar	4-7
Gasificação Directa com Oxigénio	Oxigénio	10-12
Gasificação Indirecta	Vapor de Água	15-20

O teor de H<sub>2</sub> e CO, influenciado pela temperatura do processo e pela quantidade de ar (O<sub>2</sub>) injectada, bem como a razão H<sub>2</sub>/CO influenciado pelo oxigénio total, são as duas medidas mais importantes a considerar no gás de gasificação quando se pretende a sua utilização na indústria. Um gás com H<sub>2</sub> e CO > 80% tem um elevado poder redutor, enquanto uma razão de H<sub>2</sub>/CO > 1,7 indica que o gás é aplicável na síntese química (De Filippis *et al.*, 2004).

### 1.3. Resíduos sólidos urbanos como combustível - C.D.R.

Os resíduos sólidos urbanos representam um recurso energético, que pode ser processado num combustível de mais elevado poder calorífico, com menores teores em substâncias perigosas e que pode ser utilizado como combustível comercial na maioria das unidades de produção de energia.

Este combustível é conhecido como C.D.R. (Combustíveis Derivados dos Resíduos) e tem sido usado na América do Norte e Europa ao longo dos últimos 20 anos, surgindo recentemente como algo bastante promissor no Japão (Leavans *et al.*, 2003).

O termo C.D.R. está, geralmente, associado a uma fracção de elevado poder calorífico obtida a partir da separação dos resíduos sólidos urbanos, resíduos comerciais ou resíduos industriais.

De acordo com o tipo de processamento a que os R.S.U. são sujeitos, é possível distinguir sete tipos de C.D.R., segundo a *American Society for Testing and Materials* (A.S.T.M.) (Quadro 1.2).

Quadro 1.2: Tipos de C.D.R. de acordo com A.S.T.M..

Tipos	Características
<b>C.D.R.1</b>	R.S.U. usados como combustível sem um volume desproporcionado.
<b>C.D.R.2</b>	R.S.U. processados até um tamanho grosseiro de partícula (com ou sem material ferroso).
<b>C.D.R.3</b>	Combustível proveniente de R.S.U. destroçados e processados para remoção de metal, vidro e outros inorgânicos, com um tamanho de partícula tal, que 95% passa por um peneiro de 2” (Conhecido como C.D.R. <i>FLUFF</i> ).
<b>C.D.R.4</b>	Fracção combustível dos R.S.U. processados até à forma de pó (Conhecido como C.D.R. pó ou p-C.D.R.).
<b>C.D.R.5</b>	Fracção combustível dos R.S.U., densificada sob a forma de péletes, briquetes, cubetes (600 kg/m <sup>3</sup> ) (conhecido como C.D.R. densificado ou d-C.D.R.).
<b>C.D.R.6</b>	C.D.R. líquido.
<b>C.D.R.7</b>	C.D.R. gasoso.

A produção de C.D.R. a partir de R.S.U. e a sua utilização em detrimento destes últimos é justificável pelo facto de assim ser possível conferir aos resíduos uma maior uniformidade em termos de tamanho, maior facilidade de manuseamento e transporte, uma maior densidade, um maior poder calorífico, (semelhante a uma lenhite) e menores teores em cinzas e humidade (Larsona *et al.*, 1996, Liu *et al.*, 2001), melhorando-se assim as suas características enquanto combustível, o seu desempenho energético e ambiental, ao mesmo tempo que se promove a reciclagem (muito embora este ponto seja ainda muito discutido) (Vassilev *et al.*, 1999).

Na realidade, um dos motivos que encorajam a produção de C.D.R., a partir de R.S.U., é a possibilidade de aumentar o poder calorífico de 13MJ/kg, ou seja, cerca de metade de um carvão betuminoso, para 20-30MJ/kg (Leavens *et al.*, 2003, Smoot *et al.*, 1985).

### 1.3.1. Modelos de qualidade

Muito embora, em Portugal, os C.D.R. sejam encarados em termos legislativos como resíduos, existem exemplos de países europeus onde foram definidas algumas normas de qualidade específicas relativas a estes materiais.

A Áustria através do sistema ÖGSET, a Alemanha pelo sistema RAL-GZ724 e a Finlândia com o SFS5875, são alguns exemplos de países europeus com sistemas de garantia de qualidade de C.D.R.. Outro exemplo é a Itália com o sistema de regulamentação UNI 9903, criado em 1992, o que o torna no mais antigo dos quatro mencionados, muito embora apenas 4% dos C.D.R. produzidos estejam de acordo com as regulamentações (Caputo *et al.*, 2002, Dias *et al.*, 2006).

Apresenta-se de seguida o Quadro 1.3 onde é feita a comparação entre as características de um C.D.R. normalizado e de um C.D.R. (densificado) tipicamente utilizado, não normalizado, em Itália (Niessen *et al.*, 1996, Curujeira *et al.*, 2005, Granatstein, 2003, Caputo *et al.*, 2002).

Quadro 1.3: Comparação entre C.D.R. normalizado e C.D.R. tipicamente utilizado em Itália [Niessen *et al.*, 1996, Curujeira *et al.*, 2005, Granatstein, 2003, Caputo *et al.*, 2002].

	Características Típicas de C.D.R.( <i>pélete</i> ) como Combustível para Gasificação	Características de C.D.R. Normalizado
Diâmetro (mm)	10-15	-
Comprimento (mm)	50-150	-
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	500-700	-
P. C. (MJ/kg)	16-18	15 <sup>(*)</sup>
Humidade (% m/m)	6-10 (28 não densificado)	25 <sup>(1)(**)</sup>
Cinzas	12	20
Matéria Volátil (% m/m)	71,1	-
Carbono Fixo (% m/m)	11,4	-
S (% m/m)	0,5	0,6
Cl (% m/m)	0,5-0,6	0,9
Pb Volátil (mg/kg)	110-1500	200 <sup>(1)</sup>
Cr (mg/kg)	20-100	100 <sup>(1)</sup>
Cu (mg/kg)	80-900	300 <sup>(1)</sup>
Mn (mg/kg)	50-240	400 <sup>(1)</sup>
Ni (mg/kg)	9-90	40 <sup>(1)</sup>
As (mg/kg)	<1	9 <sup>(1)</sup>
Hg+Cd (mg/kg)	2-22 Cd e 1-2 Hg	7 <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>-Base Seca, <sup>(\*)</sup>-Teor mínimo, <sup>(\*\*)</sup>-Teor máximo

## 1.4. Caracterização dos C.D.R.

A caracterização dos C.D.R. é dificultada pela heterogeneidade dos materiais que os constituem. Considerando os R.S.U. como “matéria prima”, esta heterogeneidade pode depender de aspectos tão simples como o local onde são gerados, dependendo da densidade populacional, nível económico, sistemas de recolha, entre outros (Partanen, 2004, Vassilev *et al.*, 1999).

A dificuldade de caracterização destes materiais está bem patente através da análise de diversos estudos que apresentam diferentes caracterizações. A título de ilustração do que foi referido apresenta-se o Quadro 1.4 onde é feita uma caracterização genérica e o Quadro 1.5 onde se comparam diversos tipos de C.D.R. de países diferentes (Cozzani *et al.*, 1995, Leavans *et al.*, 2003).

Quadro 1.4: Caracterização física dos C.D.R. [Cozzani *et al.*, 1995].

Material	% no C.D.R.
Papel e cartão	65-70
Filme de plástico	14-16
Plástico rígido	1,5-2,5
Metais não ferrosos, vidro e inertes	0,5-1,5
Madeira, plástico, pele	4-6
Outros materiais (têxteis)	8-12

Quadro 1.5: Caracterização física dos C.D.R. em vários países Europeus [Leavans *et al.*, 2003].

Material	Região Flamenga	Itália	Reino Unido
	(% no C.D.R.)	(% no C.D.R.)	(% no C.D.R.)
Fracção de Resíduos			
Plástico	31	9	11
Papel/cartão	13	64	84
Madeira	12	4,5	
Têxteis	14	12	
Outros	30	14	5
Material indesejado (vidro, metal, pedra)	-	2,5	
Conteúdo sólido seco	66	-	-

Tal como no caso da caracterização física, existe uma dificuldade real na caracterização química dos C.D.R.. Esta questão está, por um lado relacionada com a dificuldade de caracterização física, e por outro lado relacionada com todo um conjunto de aditivos, contaminantes e utilizações que os materiais sofreram durante o seu tempo de vida útil. Pelo que dois materiais semelhantes fisicamente podem ter composições químicas diferentes.

De acordo com Leavens *et al.* (2003) os teores de humidade dos C.D.R. situam-se na ordem dos 11 a 17% (inferiores ao R.S.U.), os teores de cinzas podem situar-se entre 7 e 10% e o poder calorífico está, tipicamente, situado entre 15 e 20 MJ/kg em base seca, (Partanen, 2004). De acordo com estes autores os teores de cloro normalmente encontrados nos C.D.R. que dependem fundamentalmente do teor em plásticos, e de enxofre estão situados entre 0,3 e 0,7% e 0,1 e 0,2% respectivamente.

Por seu turno, o teor em material volátil é geralmente elevado (cerca de 70%), enquanto o teor em carbono fixo é baixo, quando comparado com os combustíveis fósseis. Os teores de hidrogénio e oxigénio são, em média, da mesma ordem de grandeza dos bio-combustíveis. O teor de cinzas nos C.D.R. é normalmente mais elevado comparativamente ao teor de cinzas nos bio-combustíveis, muito embora os seus comportamentos, em atmosfera de combustão, sejam semelhantes (Partanen, 2004).

## **1.5. Caracterização do carvão**

O carvão pode ser definido como uma rocha sedimentar composta principalmente por substâncias orgânicas, materiais minerais e humidade. Pode ser caracterizado pela sua composição química e pelas suas propriedades químicas, físicas e mecânicas, que variam de acordo com a maturidade geológica (classe), permitindo distinguir os diversos tipos de carvão (Carpenter, 1988).

Apesar das dissimilaridades e da heterogeneidade intrínseca, diferentes tipos de carvão partilham características que não só estabelecem relações genéricas e inequívocas entre eles, como também permitem o seu agrupamento em termos do seu “comportamento”(Berkowitz, 1985).



Na América do Norte, a A.S.T.M. divide os carvões em quatro grandes classes: lenhites, sub-betuminosos, betuminosos e antracite, na Europa são classificados em carvão preto/rijo e carvão castanho/mole (Carpenter, 1988, Gulyurtlu, 1989).

- Lenhites: São os carvões mais “jovens”, podem apresentar cor preta, ou castanha, com uma estrutura idêntica à da madeira. Quando secos ao ar, tendem a desintegrar-se apresentando teores de humidade de 15 a 25%. O material seco e sem cinzas apresenta teores de carbono entre 60 e 75% e de oxigénio entre 20 e 25%.
- Carvão sub-betuminoso: Apresenta características entre as lenhites e os carvões betuminosos, com elevado teor de humidade e de matéria volátil. Numa base seca e sem cinzas apresenta teores de carbono entre 75 e 83% e de oxigénio 10 e 20%.
- Carvão betuminoso: Apresenta cor preta. Os teores de carbono variam entre 75 e 90% e os de matéria volátil entre 20 e 45%.
- Antracite: É o carvão mais “antigo” e com o maior teor de carbono, superior a 93%, no entanto a matéria volátil é inferior a 10%.

### 1.5.1. Composição do carvão

O carvão pode ser dividido em duas partes: 1) fracção cristalina (fracção inorgânica/fracção mineral) e 2) fracção amorfa (orgânica). Os constituintes inorgânicos estão distribuídos pela matriz do carvão em diversas formas, incluindo elementos inorgânicos ligados organicamente. No entanto os tipos de constituintes do carvão, nomeadamente o material inorgânico, dependem fortemente do ambiente no qual o carvão foi formado e da sua classe (Benson *et al.*, 1993, Gómez-Serrano *et al.*, 2003).

O carvão é, quimicamente, uma mistura complexa de compostos orgânicos e matéria mineral (“impurezas”) contendo cerca de 30-40 elementos diferentes, fundamentalmente não metálicos, como azoto, enxofre, fósforo e cloro, e metálicos como alumínio, cálcio, ferro, magnésio, potássio, etc. Os minerais como quartzo e carbonatos, entre outros, quando

queimados, formam resíduos não combustíveis conhecidos como cinzas, dos quais a sílica é o componente mais importante (Manzoori *et al.*, 1992, Gómez-Serrano *et al.*, 2003).

Vassileva *et al.* (2006) referem que a matéria inorgânica dos carvões é maioritariamente constituída por quartzo, moscovite, feldspato, pirite e calcite, existindo, obviamente outros minerais, mas em quantidades mais reduzidas.

Os constituintes inorgânicos estão presentes como minerais discretos, catiões organicamente ligados e catiões dissolvidos na água presente nos poros, podendo, este material, ser encontrado no interior e no exterior das partículas de carvão (Haokan *et al.*, 1999).

Em alguns carvões de classe baixa, os componentes inorgânicos ligados organicamente representam cerca de 60% do total de material inorgânico. Em carvões de classe mais elevada como os betuminosos e as antracites os componentes inorgânicos consistem basicamente em minerais (Benson *et al.*, 1993).

Os carvões de classe baixa, para além dos minerais referidos, contêm ainda um conjunto de materiais inorgânicos, maioritariamente de natureza alcalina, ligados organicamente. Estes elementos estão, em princípio, distribuídos por toda a matriz do carvão. O sódio, o magnésio e o potássio, mas também algum alumínio e ferro, estão presentes nestes carvões, na forma de catiões associados a grupos carboxílicos. O enxofre bem como o cloro podem fazer parte da estrutura do carvão (Manzoori *et al.*, 1992).

Em sistemas de combustão em leito fluidizado, e a temperaturas relativamente baixas, apenas os elementos ligados organicamente, bem como os de baixo ponto de fusão, como o cloreto de sódio são passíveis de sofrer grandes transformações (Manzoori *et al.*, 1992).

### **1.5.2. Comparação da composição de diferentes combustíveis**

Os bio-combustíveis tendem a apresentar maiores teores em voláteis, mas menores poderes caloríficos do que o carvão, menores teores de enxofre, carbono fixo e azoto, apresentando, contudo, em média, maior teor em oxigénio e hidrogénio, bem como maior reactividade, (Partanen, 2004).

A fracção de cinzas nos bio-combustíveis é normalmente inferior à do carvão e difere na composição elementar. Enquanto a cinza do carvão é composta, em larga escala, por materiais mineralógicos, na biomassa o material inorgânico deriva do material absorvido pela planta durante o seu crescimento, de onde resulta que os constituintes da cinza dos bio-combustíveis têm tendência para ser mais voláteis do que os presentes no carvão. Uma característica destes combustíveis é o facto das suas cinzas conterem teores relativamente elevados de cálcio e potássio e baixos níveis de sódio (Partanen, 2004).

### 1.5.3. Teores de enxofre e cloro nos combustíveis

Dos constituintes do carvão que são responsáveis pela formação de depósitos e por corrosão, o enxofre, cujos teores podem variar desde 0,2% (m/m) até aos 11% (m/m), sendo em média 1-3% (m/m), é um dos mais importantes (Attar, 1978 e Nichols *et al.*, 1989).

Por seu turno, o cloro é o principal halogéneo no carvão, variando a sua concentração entre 50 e 2000mg/kg ou 100 e 3000mg/kg de acordo com Furimsky *et al.* (2003), Tsubouchi *et al.* (2004) e Takeda *et al.* (2005), enquanto Huggins *et al.* (1995) apresentam valores típicos de concentração de cloro no carvão entre 0,04 e 0,82% (m/m).

Na biomassa os teores de cloro são variáveis, oscilando, de acordo com Björkman *et al.* (1997) e Coda *et al.* (2001), entre 100 e 7000mg/kg. Nos bio-combustíveis, os níveis de cloro variam entre 0,01 e 1% (m/m) e nos C.D.R. entre 0,5 e 1,4% (m/m), dependendo obviamente, do tipo de materiais que os constituem (misturas de resíduos que contenham plásticos podem apresentar teores na ordem de 1 a 5% (m/m) de acordo com Coda *et al.* (2001)) (Partanen, 2004).

No Quadro 1.6 apresenta-se uma comparação dos teores de enxofre e cloro entre vários combustíveis.

Quadro 1.6: Teores médios de enxofre e cloro em vários combustíveis [Zevenhoven *et al.*, 2004].

Combustível	% S (m/m)	Cl (mg/kg)
Carvão	0,2-5	20-2000
Gás Natural	0-10	-
Fuel Óleo Leve	<0,5	-
Fuel Óleo Pesado	<5	<200
Licor Negro (Fracção Sólida)	≈5	0,05-0,2
Madeira	<0,1	0,08-0,1
Casca de Arvore	<2	0,02-0,4
Lamas	-	0,03-1,0
R.S.U.	-	0,05-0,3
C.D.R.	<2	0,3-0,8
Pneus Usados	≈2	500-700

## 1.6. Justificação do Tema

A crescente produção de resíduos, associada ao facto de muitos destes materiais possuírem um elevado teor energético, justifica, sem prejuízo das práticas de redução, reciclagem e recuperação, a sua utilização como combustível, em especial se a esta utilização se associarem tecnologias mais eficientes, menos poluentes e mais versáteis do que as tradicionais. Neste sentido, a gasificação de resíduos deverá trazer vantagens mais ou menos óbvias, desde a redução das quantidades enviadas para aterro, até à produção de um conjunto de produtos de valor acrescentado, passando por uma redução da emissão de gases com efeito de estufa.

Contudo, durante o processo de gasificação é produzido um gás, que para além de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> e um conjunto de hidrocarbonetos mais pesados do que o CH<sub>4</sub>, tem na sua composição um conjunto de espécies como H<sub>2</sub>S e HCl que poderão ter um impacto negativo nas potenciais utilizações do gás, no gasificador e no equipamento a jusante e cuja formação depende do combustível utilizado, das condições de operação e das características do próprio gasificador.

Sendo certo que a maximização dos teores de CO, H<sub>2</sub> e/ou hidrocarbonetos, no gás produzido, está associada às possíveis utilizações do gás, não é menos certo que a minimização da formação de H<sub>2</sub>S e de HCl, independentemente das possíveis aplicações, é uma necessidade.

Muito embora a necessidade de reduzir a formação dos referidos contaminantes do gás seja uma constante, diferentes aplicações do gás exigem diferentes teores destas espécies. Neste sentido, apresenta-se o Quadro 1.7 onde se representam os limites máximos destes contaminantes, tendo em consideração diferentes aplicações do gás (Van Paasen *et al.*, 2006).

Quadro 1.7: Teores de enxofre, cloro e amoníaco admissíveis em certos equipamentos [Van Paasen *et al.*, 2006].

Contaminante	Unidades	Caldeira	Motor a Gás	Célula de Combustível
Enxofre total	mg/Nm <sup>3</sup>	72	80	1
Cloro total	mg/Nm <sup>3</sup>	35	100	1
NH <sub>3</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	-	50	-
Partículas (d <sub>max</sub> =10µm)	mg/Nm <sup>3</sup>	1000	50	<0,1

A minimização da formação destas espécies poderá ser conseguida de diferentes formas, que vão desde selecção de determinados combustíveis com baixos teores de enxofre e cloro, passando pelo “tratamento” dos combustíveis e pelo controlo dos parâmetros de operação (nomeadamente temperatura, tipo e caudal de agentes de gasificação) até à utilização de aditivos cujo objectivo será a captura de enxofre e cloro.

No entanto, existem outras possibilidades como o desenvolvimento de sinergias entre combustíveis, sem que com isto se ponha em causa a qualidade do gás (dependente da aplicação), tirando proveito, não só, dos diferentes teores de cloro e enxofre desses combustíveis, mas também dos seus teores em material inorgânico, nomeadamente de metais alcalinos e alcalino-terrosos, que têm sido referidos na bibliografia como tendo um efeito bastante positivo na minimização da formação de H<sub>2</sub>S e HCl.

Contudo, e se é um facto que elementos como Na, K, Mg, Ca, entre outros, presentes nos combustíveis, representam uma fonte barata e disponível de agentes catalíticos com um impacto positivo na redução da formação de H<sub>2</sub>S e HCl (e também nas velocidades das reacções de gasificação), é também verdade que ainda não existe informação suficiente e detalhada acerca da formação de espécies como H<sub>2</sub>S e HCl durante a gasificação, de acordo com Van der Drift *et al.* (2001).

Neste cenário, a necessidade da realização de trabalho científico que permita entender a influência dos parâmetros operacionais e dos diferentes constituintes inorgânicos dos combustíveis na formação de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$  ganha uma importância acrescida.

Com esta dissertação pretende-se ir mais além relativamente aos trabalhos publicados na área de estudo em questão, ao apresentar-se um estudo relativo ao efeito dos parâmetros operacionais na composição do gás e na formação de contaminantes, à influência do material inorgânico na formação de sulfureto de hidrogénio e cloreto de hidrogénio, ao efeito de alguns catalisadores de baixo custo na formação das referidas espécies, dando-se atenção à especiação de enxofre e cloro nas diferentes fracções resultantes da gasificação (gás, líquido e sólido) e completando-se a informação experimental com trabalho de simulação em FactSage.

Embora não se pretenda direccionar o trabalho para uma aplicação específica, a necessidade de aplicabilidade dos resultados obtidos em situações (reais) industriais justifica algumas opções tomadas ao longo do trabalho, como o estabelecimento da fronteira do sistema após o sistema de condensação de gás (sistema de limpeza) e a escolha de misturas de C.D.R. com carvão, uma vez que raros são os exemplos de unidades de gasificação de apenas C.D.R. (pois existe a necessidade de garantir um fornecimento constante de combustível à unidade) (Dias, 2006<sup>a</sup>).

### **1.6.1. Caracter inovador da dissertação**

Considera-se importante destacar alguns pontos em que se crê que a presente dissertação se distingue relativamente aos trabalhos já publicados por diferentes autores e relativamente aos quais se apresenta com um carácter inovador.

O primeiro ponto a realçar prende-se com o tema central deste trabalho, que é duplamente inovador, quer por abordar a gasificação de C.D.R. quer por abordar a influência do material inorgânico destes combustíveis na formação de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$  durante o processo de gasificação.

Na realidade, a pesquisa bibliográfica apresentada no Capítulo II demonstrou a existência de um conjunto bastante abrangente de trabalhos que abordam a influência do material mineral dos combustíveis na formação de sulfureto de hidrogénio e de cloreto de hidrogénio, e mesmo

na reactividade dos combustíveis e na eficiência dos processos. Contudo, muitos dos trabalhos são respeitantes ao processo de combustão e na maioria das situações não é considerada a utilização de C.D.R., pelo que a realização de trabalho científico nesta área representa uma mais valia importante relativamente ao publicado até ao momento.

Por outro lado, muito trabalho nesta área, como por exemplo o apresentado por Haokan *et al.* (1999), assenta no tratamento dos combustíveis utilizados, que inclui a remoção de algum material inorgânico, com o intuito de isolar o efeito dos metais e das diferentes formas de enxofre e cloro nos combustíveis. No entanto, se por um lado esta abordagem poderá conduzir a um conhecimento profundo de alguns fenómenos, por outro os resultados obtidos poderão não reflectir as diversas interacções entre os diversos componentes dos combustíveis, e portanto poderão não ser extrapoláveis para uma escala industrial. O tratamento dos combustíveis pode encarecer o custo do processo, podendo limitar, igualmente, a aplicabilidade dos resultados obtidos, a outras situações, que não a investigação.

Pretendeu-se, antes, estudar as sinergias entre diferentes combustíveis, dando maior ênfase aos C.D.R., estudando simultaneamente os fenómenos subjacentes à formação de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$ , e o resultado final dessas sinergias na concentração das espécies referidas, utilizado para tal um sistema à escala de bancada, que simula, em todas as vertentes, condições de operação à escala industrial.

De facto, a utilização de uma instalação à escala de bancada, parece ser também um aspecto que distingue este trabalho dos realizados por outros autores. Na realidade, muitos trabalhos publicados foram realizados em instalações de pirólise de pequena dimensão (onde são utilizadas quantidades de combustível na ordem das miligramas), ou utilizando misturas sintéticas de gás de gasificação dopadas com  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$ , pelo que os resultados obtidos, embora possam servir de base a trabalhos futuros, dificilmente poderão ser extrapolados para situações industriais, uma vez que não contemplam uma serie de pontos importantes, como a formação de alcatrões, cinzas e carbonizado, que poderão ter um papel relevante, não apenas na formação e captura de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$ , como também nas próprias reacções de gasificação.

Outros autores dedicam-se ao estudo de catalisadores e do seu papel na formação de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$ . Contudo, também nestes casos é dada primazia à utilização de instalações de pirólise e

mesmo de balanças termogravimétricas, utilizando misturas sintéticas de gás, como é o caso do trabalho de Yrjas *et al.* (1996).

Muitos trabalhos referidos na pesquisa bibliográfica, são referentes a condições experimentais, que embora possam conduzir a mais valias em termos de estudo fenomenológico, poderão ter outras limitações. Por exemplo, no que diz respeito ao efeito da temperatura na formação de  $H_2S$  e  $HCl$ , normalmente são consideradas temperaturas de operação relativamente baixas, até  $700^{\circ}C$ , existindo um défice de informação no que diz respeito a temperaturas mais elevadas, ou seja temperaturas de operação de sistemas de gasificação em leito fluidizado.

Com este trabalho pretendeu-se igualmente abordar o papel de alguns catalisadores, no entanto houve a preocupação de estudar o efeito dos materiais considerados mais eficientes na remoção de  $H_2S$  e  $HCl$  e com custo mais reduzido, numa lógica de poder extrapolar os resultados para cenários industriais e de relacionar a presença de alguns materiais, como por exemplo  $CaO$  nos combustíveis e a formação dos contaminantes gasosos referidos.

Para além dos aspectos de natureza experimental outros, que de algum modo contribuem para o carácter inovador desta dissertação e justificam a sua realização, interessam referir. Por um lado, autores como Li *et al.* (2005) e Van der Drift *et al.* (2001), destacam que a informação relativa à formação de  $H_2S$  e  $HCl$  durante a gasificação é escassa e dispersa, que a própria volatilização, por exemplo, do cloro é ainda objecto de especulações, existindo aliás, ainda, discussões relativamente à forma sob a qual o cloro pode ser encontrado nos combustíveis.

O próprio efeito dos parâmetros operacionais na formação de  $H_2S$  e  $HCl$ , tem sido pouco explorado, pelo que a apresentação de resultados que abordem esta temática, obtidos em instalações experimentais, onde se recriam condições operacionais próximas de situações industriais, se mostra bastante premente.

Também, o estudo de C.D.R. (nomeadamente a gasificação de C.D.R.) não tem merecido, por parte dos diversos grupos que se dedicam ao trabalho em gasificação, a atenção necessária. Borgianni *et al.* (2002) realçam que apenas nos últimos anos se têm realizado trabalhos nesta área e Cozzani *et al.* (1995), destacam a necessidade de aprofundar o conhecimento relativo à



desvolatilização, pirólise e mesmo gasificação de C.D.R., pelo que a necessidade de realização de trabalho nesta área será um aspecto importante a realçar

No caso de Portugal, só recentemente se tem prestado alguma atenção aos C.D.R.. Apenas em 2006 foi publicado um relatório relativo ao C.D.R. e à possibilidade da sua utilização como recurso energético (Dias, 2006), não sendo contemplada, no entanto, a gasificação. Portanto, a realização de trabalho científico nesta área está para além do que é feito em Portugal.

Outros aspectos, como a utilização de resultados de simulação utilizados para a análise de fenómenos verificados experimentalmente e como o facto do mesmo grupo de investigação produzir os resultados experimentais e realizar trabalho de simulação, ao contrário por exemplo de Kuramochi *et al.* (2005) que utilizou os resultados de Van der Drift *et al.* (2001), são aspectos a destacar.

Pelo exposto considera-se que a presente dissertação apresenta um carácter inovador em vários domínios, em especial se for considerado que no mesmo documento, se apresentam estudos relativos à composição do gás, à influência dos parâmetros operacionais e de catalisadores na composição do gás e nos teores de  $H_2S$  e  $HCl$  completados por um estudo de simulação utilizando o FactSage.

## 1.7. Organização da Dissertação

A presente dissertação está dividida em seis capítulos. No primeiro pretende-se fazer um enquadramento genérico do trabalho, apresentando-se o seus principais objectivos, bem como uma caracterização da tecnologia de gasificação e dos combustíveis a utilizar.

No segundo capítulo é apresentada a revisão bibliográfica, onde se pretende justificar o trabalho realizado e fornecer sustentação à discussão dos resultados, a realizar em capítulos posteriores, sendo abordadas questões como a volatilidade de alguns metais, a influência de parâmetros operacionais, do carbonizado, e do material inorgânico na formação de  $H_2S$  e  $HCl$ .

No terceiro capítulo é dado destaque à parte experimental, com a descrição da instalação, dos métodos de análise e amostragem, bem como aos combustíveis utilizados, sua caracterização e preparação, apresentando-se ainda a planificação dos ensaios realizados.

O capítulo seguinte é respeitante à apresentação e discussão dos resultados experimentais. É iniciado pela apresentação de incertezas associadas ao trabalho experimental e pela apresentação de alguns resultados de repetibilidade, de modo a ser possível a validação dos resultados obtidos, após o que se passa para apresentação e discussão dos resultados relativos ao efeito da variação dos parâmetros operacionais e da adição de catalisadores na composição do gás produzido, na formação de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$  e na especiação de enxofre e cloro entre a fase gasosa e a fase sólida.

No capítulo cinco é feita uma apresentação e discussão dos resultados de simulação, obtidos com recurso ao FactSage, bem como será feita uma comparação entre estes resultados e os obtidos experimentalmente, sendo prestada atenção a aspectos de natureza termodinâmica de modo a justificar alguns dos comportamentos verificados.

Por último, apresenta-se o capítulo seis onde será feita a análise global do trabalho, onde serão apresentadas as principais conclusões e as considerações finais e onde serão apresentadas algumas sugestões de trabalho futuro.

## Capítulo II

### 2. Material inorgânico

O material inorgânico é parte estruturante dos combustíveis sólidos, desde o carvão à biomassa desempenhando um papel primordial nos processos de aproveitamento energético.

Os metais alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) juntamente com outro material inorgânico têm sido apontados como os principais responsáveis por fenómenos como a aglomeração das partículas do leito e a corrosão de equipamentos (Mojtahedi *et al.*, 1989, Turn *et al.*, 1998).

De facto, dependendo das percentagens relativas dos elementos que constituem as cinzas, da temperatura (em especial a temperatura de fusão dos compostos alcalinos), atmosfera e da tecnologia utilizada, os efeitos da fracção inorgânica podem ser vários (Turn *et al.*, 1998).

Se é verdade que a volatilização destas espécies pode provocar problemas relacionados com a formação de escórias e de incrustações, é também verdade que podem, quando retidas nas cinzas/carbonizado, actuar como catalisadores em processos de gasificação e combustão, no *steam reforming* dos voláteis em fase gasosa, permitindo reduzir a temperatura de operação, maximizando a eficiência e a economia do processo, bem como podem contribuir para a redução da emissão de espécies de enxofre e cloro com o gás (Gabra *et al.*, 2001, Keown *et al.*, 2005).

Autores como Miura *et al.* (1989) e Wu *et al.* (2004), embora realcem o facto dos metais alcalinos e alcalino-terrosos apresentarem boas características catalíticas em processos de combustão e gasificação e de haver muito trabalho desenvolvido nesta área, salientam o facto das interacções entre as diversas espécies e a estrutura do carbonizado ainda não serem completamente compreendidas, pelo que o estudo aprofundado do comportamento do material inorgânico é um aspecto fundamental.

## 2.1. Efeito do material inorgânico na gasificação

Segundo Li *et al.* (2006) vários aspectos influenciam o processo de gasificação e a reactividade dos combustíveis: 1) o efeito catalítico de alguns metais, nomeadamente alcalinos e alcalino-terrosos, em especial pela sua capacidade de volatilização durante o processo de pirólise, 2) a estrutura do carbonizado, que ao sofrer alterações durante a gasificação e pirólise pelas interações voláteis-carbonizado, pode conduzir a alterações na retenção dos metais e 3) a distribuição destes metais na estrutura do combustível.

Diversos autores como Guin *et al.* (1978), Miura *et al.* (1989), Samaras *et al.* (1994) e Ye *et al.* (1998), destacam o facto de elementos como Ni, Si, Al, Fe, Na, K, Ti, Mg, Ca, entre outros, que são parte integrante dos combustíveis, representarem uma fonte barata e potencialmente disponível de agentes catalíticos passíveis de serem aproveitados e Haokan *et al.* (1999) e Struis *et al.* (2002) atribuem características catalíticas a determinadas espécies metálicas presentes nos combustíveis, destacando o facto da influência catalítica dos metais alcalinos presentes nos combustíveis ser bastante conhecida e de ter sido bastante documentada.

Muitos autores parecem atribuir diferentes papeis aos metais presentes nos combustíveis. Miura *et al.* (1989), consideraram que os metais, a forma como estão dispersos e a sua forma físico-química na matriz do carvão, têm grande influência na velocidade das reacções de gasificação, uma vez que a sua dispersão e concentração está de algum modo relacionada com a quantidade de O<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub> quimioadsorvido.

Haokan *et al.* (1999) chegaram a associar os materiais argilosos e os ácidos minerais do carvão à catálise da hidrogenação do carvão, a pirite à catálise da hidroliquefacção e a calcite e o carbonato de potássio às reacções de gasificação de carvão com CO<sub>2</sub> e vapor de água, enquanto o quartzo, segundo os mesmos autores, pode afectar a hidroliquefacção (ao actuar como agente na aglomeração).

Samaras *et al.* (1994), Haokan *et al.* (1999) e Van der Drift *et al.* (2001), embora considerem que o material inorgânico presente na superfície das partículas de carvão, nomeadamente materiais argilosos, sílica, carbonatos (em especial CaCO<sub>3</sub>) e pirite, desempenha um papel

fundamental na conversão do carvão, durante as reacções de gasificação, referem como sendo de maior relevância o seu papel enquanto agentes catalíticos (em especial o cálcio e o potássio) nas reacções de *cracking* dos hidrocarbonetos e de gasificação dos voláteis, conduzindo a uma redução da produção de alcatrões e portanto a uma maior produção de gás e uma diminuição do consumo de hidrogénio.

Franklin *et al.* (1983) e Miura *et al.* (1989) realçam o papel catalítico dos metais nas reacções de gasificação e, mesmo, na reactividade do combustível (em especial carvão) destacando o papel do Mg, Ca, Na, K, Ba e Sr, na forma de catiões associados a grupos carboxílicos na matriz do carvão, na gasificação de carvão de classe baixa (desempenhando um papel importante na reactividade deste tipo de carvões).

De acordo com Miura *et al.* (1989) os metais não desempenham um papel tão importante nas reacções que envolvem carvões de classe mais elevada, uma vez que estas serão controladas pela reactividade intrínseca do carbonizado.

Também Ye *et al.* (1998) destacam o papel do material inorgânico na reactividade do carvão durante a gasificação tendo, mesmo, verificado relações directas entre as velocidades de reacção e a presença de metais alcalinos e alcalino-terrosos (maior teor destes metais implica maiores velocidades), destacando o Na e K como os que apresentam maiores actividades catalíticas (Na>K>Ca>Ni).

Risnes *et al.* (2003) destacam o papel do Ca, K, Si, Mg, Al, Na, Cl e S, na reactividade do carbonizado relacionando o aumento da reactividade com o aumento da concentração de elementos catalíticos, salientando, no entanto, que a presença de Si, pode ter um papel importante na redução da reactividade, mesmo com elevadas concentrações de K e Ca, devido à formação de silicatos cataliticamente inactivos.

Também Miura *et al.* (1989) e Li *et al.* (2006) referem que a reactividade da gasificação é favorecida pela presença de Na, Ca, Mg e K no carbonizado, uma vez que estes metais apresentam um efeito catalítico nas reacções de gasificação, destacando o papel do vapor enquanto promotor da volatilização de metais.

## 2.2. Efeito do material inorgânico na aglomeração do leito

A aglomeração do leito, igualmente conhecida como sinterização, é definida como a associação de partículas em aglomerados de maior dimensão do que as partículas originais, podendo conduzir a limitações de transferência de calor, perda de controlo dos parâmetros operacionais e em última instância à desfluidização do leito (Partanen, 2004).

Este fenómeno pode, no entanto, ser minimizado através da diminuição da temperatura, do controlo da formação de pontos quentes, do tratamento dos combustíveis (por exemplo através de lixiviação), da utilização de misturas de diferentes combustíveis, do controlo do tamanho das partículas do leito e através da utilização de aditivos (Risnes *et al.*, 2003).

A presença de metais, nomeadamente, alcalinos e alcalino-terrosos, juntamente, com Cl, S, Al e Si, em sistemas de combustão e gasificação são os principais responsáveis por fenómenos de aglomeração das partículas do leito, sendo que estes problemas ganham maior importância quando é utilizada biomassa, pois enquanto no carvão os metais alcalinos estão dispersos na fase mineral, limitando-se assim a sua volatilização, no caso da biomassa mais de 90% destes metais estão em formas solúveis em água (Baxter *et al.*, 1998, Olsson *et al.*, 1997, Jenkins *et al.*, 1998 e Glazer, 2007).

A sinterização está, na realidade, intimamente relacionada com o comportamento e libertação de material que constitui as cinzas, ou seja com a volatilidade e mobilidade dos metais (Risnes *et al.*, 2003). Alguns dos possíveis mecanismos de aglomeração, descritos por alguns autores sugerem a formação de camadas na superfície das partículas do leito causada pela: 1) ligação de partículas de cinzas às partículas do leito, 2) condensação de compostos alcalinos gasosos, ou 3) reacção química das espécies gasosas com partículas do leito (Partanen, 2004).

Um possível mecanismo de sinterização foi proposto por Arvelakis *et al.* (2005). Os elementos que constituem as cinzas, estão presentes, por exemplo nos bio-combustíveis, na forma de grãos minerais internos ou externos, sais simples como cloretos e sulfatos, ou associados à matriz do combustível. Dependendo da temperatura na região gás/partícula e das condições redox durante o aquecimento da partícula, desvolatilização e queima do carbonizado, os sais podem vaporizar, enquanto os grãos (incrustações) minerais irão sofrer

transformações de fase, aproximando-se e originado as cinzas volantes. Os vapores e as partículas de cinzas volantes podem depositar-se nas paredes do reactor e/ou reagir com as partículas do leito iniciando a formação de depósitos e aglomerados, podendo as reacções ocorrer na fase sólida ou na fase gasosa.

Os silicatos e aluminosilicatos têm um papel preponderante na aglomeração do leito, ao actuarem como uma espécie de “cimento”, permitindo a aglomeração dos constituintes das cinzas. Ao reagirem com metais alcalinos e alcalino-terrosos, irão formar silicatos e aluminosilicatos alcalinos de baixo ponto de fusão, em que a velocidade de deposição e sinterização aumenta com o aumento da temperatura (e concentração de cloro) (Baxter *et al.*, 1998, Kosminski *et al.*, 2006<sup>b</sup>). Na realidade, autores como Glazer (2007), apontam a reacção dos metais alcalinos com  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como o principal factor responsável pela sua deposição nas cinzas e carbonizado.

Contudo, de acordo com vários autores como Turn *et al.* (1998) e Glazer (2007), entre outros, a sílica parece desempenhar um papel mais relevante, na aglomeração, do que a alumina. Se existir sílica no sistema, os metais alcalinos e alcalino-terrosos na forma de óxidos, hidróxidos, ou compostos organo-metálicos, irão formar misturas eutéticas de baixo ponto de fusão com os silicatos (em comparação com as misturas eutéticas formadas com a alumina).

Turn *et al.* (1998) verificaram fenómenos de sinterização, durante a gasificação de palha, em leitos de alumina a temperaturas de 920°C e constataram fenómeno idêntico em leitos de sílica para temperaturas de 800°C. Arvelakis *et al.* (2005) referem que os silicatos formados podem apresentar temperaturas de fusão na ordem de 700°C ou mesmo inferiores.

A aglomeração ocorre, portanto, fundamentalmente, pela reacção de espécies de metais alcalinos e alcalino terrosos, como por exemplo sulfatos de sódio e potássio (Telfer *et al.*, 2001), com sílica e alumina, contudo poderão verificar-se algumas excepções.

## 2.3. Volatilização dos metais

Durante a gasificação de biomassa, normalmente 70-80% (m/m) do combustível é libertado como matéria volátil, o restante, carbonizado, é relativamente reactivo em comparação com o resultante do carvão. Tal facto, deve-se à estrutura química e física do material carbonáceo, bem como à grande superfície e à disponibilidade de elementos catalíticos como o cálcio (Risnes *et al.*, 2003), por contraponto durante a gasificação de carvão a maioria dos alcalinos fica retida na fracção sólida.

A atmosfera do processo (oxidante ou redutora) condiciona a emissão dos metais (voláteis). Yoshiie *et al.* (2002) verificaram que as emissões de vários metais voláteis em condições redutoras são mais elevadas do que em condições oxidantes, como é o caso de metais pesados como zinco e cobre presentes nos C.D.R.. Também o vapor favorece a volatilização dos metais, uma vez que favorece a formação de radicais pelo *reforming* dos voláteis, intensificando as interacções entre o carbonizado e os voláteis promovendo, assim a volatilização (Li *et al.*, 2006).

Para além da atmosfera do processo é importante realçar as interacções entre os metais, que podem condicionar ou favorecer a volatilização e mesmo a composição do próprio combustível. O fósforo pode ter, por exemplo, um efeito de fixação dos metais à fase sólida, nomeadamente à escória, e o potássio torna o arsénico menos volátil devido à formação de  $K_3AsO_4$  (não afectando o selénio) (Liu *et al.*, 2006).

Autores como Liu *et al.* (2006) realçam, ainda, a importância da pressão na volatilização dos metais, tais como As, Se e Sb, uma vez que pressões elevadas promovem a formação de hidretos destes metais e aumenta os pontos de condensação, enquanto Li *et al.* (2006) mencionam que o aumento da temperatura favorece a volatilização.

Podem existir ainda efeitos combinados como, por exemplo, o efeito da temperatura e da atmosfera do processo. Yoshiie *et al.* (2002) verificaram que em condições redutoras, a fracção residual de ferro diminui significativamente com o aumento da temperatura. Por seu turno o fósforo e metais pesados como o chumbo e o cobre são parcialmente emitidos,



independentemente da temperatura, enquanto, outros como zinco e cádmio, são apenas emitidos, na totalidade, acima de 1000°C.

De uma forma genérica, estudos sobre a especiação de elementos vestigiais em C.C.G.I. (Ciclo Combinado com Gasificação Integrada) demonstram que elementos como As, Se, Sb, Pb e Hg, vaporizam com alguma facilidade, enquanto outros como Cd, Cr, Co, Mn, Ni, U e B, são relativamente pouco voláteis e tendem a condensar durante a gasificação a temperaturas inferiores a 1000°C. Estes estudos demonstram igualmente que Se, Hg e B são encontrados totalmente em fase gasosa em todas as condições possíveis do processo, enquanto outros como Co, Be, Sb, As, Cd, Pb, Zn, Ni, V, Cr, estão total ou parcialmente presentes na fase gasosa em condições de limpeza de gás (temperatura mais reduzida) e o Mn é frequentemente encontrado na forma condensada (Liu *et al.*, 2006).

Thompson *et al.* (2002) distinguem a matéria inorgânica de acordo com a sua volatilidade. Assim como principais minerais não voláteis apresentam o cálcio, magnésio, titânio, silício e o alumínio, como material moderadamente volátil, o ferro, o potássio e o sódio, e por ultimo surge o enxofre e o cloro como material inorgânico muito volátil.

Muitos outros autores têm apresentado classificações dos metais, em termos da sua volatilidade, mais abrangentes. Klein *et al.* 1975 apresentam uma classificação dos metais dividida em três classes:

- Classe I: Al, Ba, Ca, Co, Fe, K, La, Mg, Mn, Si, Ta, Ti,
- Classe II: As, Cd, Cu, Ga, Pb, Sb, Se, Zn,
- Classe III: Hg, Cl, Br.

Os elementos da classe I, apresentam tendência para ficar retidos na escória durante a combustão, não sendo volatilizados durante este processo. Os elementos da classe II tendem a volatilizar e a condensar na superfície de pequenas partículas, enquanto os elementos da classe III permanecem essencialmente na fase gasosa. Entre as classes II e III é ainda possível encontrar Cr, Cs, Na, Ni, U e V, com características intermédias às que caracterizam estas duas classes.

De igual forma Zevenhoven *et al.* (2004) apresentam uma classificação dos metais de acordo com a sua volatilidade, apresentando-se neste contexto a Figura 2.1

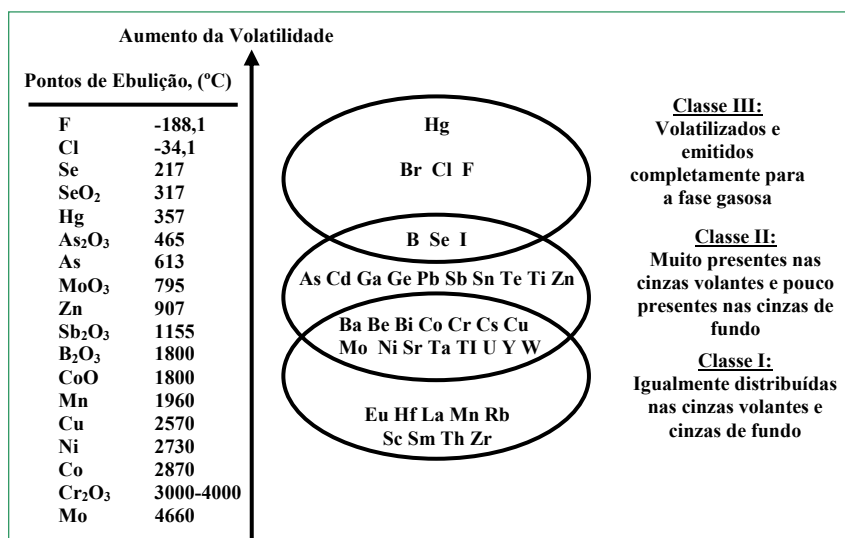


Figura 2.1: Classificação dos metais de acordo com a volatilidade [Zevenhoven *et al.*, 2004].

### 2.3.1. Metais alcalinos - Volatilização

No que diz respeito à volatilização dos metais alcalinos, existem informações bastante contraditórias. Turn *et al.* (in Gabra *et al.*, 2001) verificaram uma retenção no carbonizado entre 40-80% aquando da gasificação de biomassa em leito fluidizado, por contraponto Mojtabehi *et al.* (in Gabra *et al.*, 2001) não verificaram qualquer retenção.

Contudo, parece ser certo que diversos factores influenciam a volatilização dos metais alcalinos, como por exemplo a temperatura, a atmosfera do processo e o tempo de residência.

De acordo com Wu *et al.* (2002) a volatilização de metais alcalinos é muito dependente da atmosfera que rodeia as partículas e embora os mecanismos de volatilização não sejam muito conhecidos é sabido que de alguns elementos reactivos nos voláteis, como hidrocarbonetos, vapor e CO<sub>2</sub>, este ultimo é o que apresenta um efeito mais reduzido na volatilização dos metais.

O aumento de temperatura, de acordo com Salo *et al.* (1998) e Keown *et al.* (2005), provoca menores retenções na fase sólida, ao promover as reacções entre voláteis e carbonizado e as

quebras de ligação entre os metais e a matriz do carbonizado (Quyn *et al.*, 2002) (No caso concreto do sódio o aumento da reactividade com o aumento da temperatura, deve-se fundamentalmente às alterações da distribuição relativa deste metal na matriz do carbonizado e na estrutura do poro (Quyn *et al.*, 2003)).

Gabra *et al.* (2001) destacam o papel do tempo de residência, uma vez que maiores tempos de residência implicam maior fragmentação do carbonizado, facilitando por um lado o seu arrastamento e por outro a formação de camadas de metais alcalinos nas partículas do leito.

Intimamente relacionado com o papel da temperatura, está o papel desempenhado pelo *cracking* térmico dos hidrocarbonetos na volatilização de metais alcalinos, nomeadamente Na. De facto, a produção de voláteis e a sua decomposição, a temperaturas elevadas, geram quantidades significativas de radicais livres, bastante reactivos, cuja reacção com o carbonizado poderá ser um dos grandes responsáveis pela volatilização de metais alcalinos e alcalino-terrosos (Wu *et al.*, 2002).

Muitos dos compostos alcalinos, nomeadamente os hidróxidos e haletos são espécies polares, exibindo um forte comportamento iónico. Devido às forças atractivas entre reagentes, um elevado numero de reacções que envolvem espécies alcalinas são extremamente rápidas, como por exemplo reacções que envolvam NaO e NaOH com moléculas estáveis como CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, (Glarborg *et al.*, 2005).

Comparativamente à maioria dos carvões betuminosos, a biomassa apresenta teores significativos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, nomeadamente K, Na, Mg e Ca, que tendem a vaporizar durante o tratamento térmico (Baxter *et al.*, 1998).

As principais espécies de metais alcalinos e alcalino-terrosos nos carvões existem fundamentalmente: como carboxilatos e sais solúveis na água, ou ainda na forma de silicatos não solúveis. Enquanto os carboxilatos podem ser considerados como parte da estrutura orgânica do carvão e estão uniformemente distribuídos, os metais em forma de sal estão presentes na forma de espécies iónicas associadas à água. Por aquecimento, estes grupos irão decompor-se e reagir com outros constituintes das cinzas, como a sílica, causando problemas de aglomeração, ou mesmo volatilizar (Quyn *et al.*, 2002, Kosminski *et al.*, 2006<sup>b</sup> e Glazer, 2007).

O sódio, em carvões de classe baixa, encontra-se ligado organicamente, mas em carvões de classe elevada é normalmente encontrado na forma de sal solúvel e usualmente, está associado a alumino-silicatos como  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot [\text{SiO}_2]_6$ . De igual modo, o potássio surge normalmente na forma de alumino-silicatos como  $\text{K}_2\text{O} \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]_3 \cdot [\text{SiO}_2]_6 \cdot [\text{H}_2\text{O}]$  e  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot [\text{SiO}_2]_6$ , não sendo, contudo, facilmente libertado para a fase gasosa durante a conversão térmica (Galzer, 2007).

Apesar do que foi referido e do facto de nas últimas duas décadas se terem conseguido grandes avanços no que respeita à compreensão das propriedades termodinâmicas e à química das reacções dos metais alcalinos, muitos aspectos relacionados com a química do sódio e potássio ainda estão por resolver (Glarborg *et al.*, 2005).

Um bom exemplo do que foi referido é o facto de Li *et al.* (2006) apresentarem duas possíveis explicações para a volatilização do sódio ser muito reduzida nos passos iniciais da gasificação: 1) acumulação de sódio, na forma de  $\text{NaCO}_3$ , no carbonizado e 2) possibilidade do Na no carbonizado originar NaOH, por interacção com vapor.

Contudo, estas duas teorias parecem falhar. A primeira porque à medida que o carbonizado é consumido as partículas diminuem de tamanho expondo o sódio permitindo a sua reacção e promovendo a sua volatilidade, enquanto a segunda não explica as diferenças verificadas na volatilidade do sólido em diferentes fases da gasificação (Li *et al.*, 2006).

Tem sido sugerido, de acordo com Glazer (2007), que quer o Na quer o K estão associados, na biomassa, a grupos funcionais com oxigénio na estrutura orgânica da matriz, pelo que a sua volatilização em atmosfera oxidante, se assemelha à de carvões de classe baixa, sendo um facto geralmente aceite que o potássio organicamente ligado, na biomassa, apresenta uma elevada mobilidade e pode, por isso, ser facilmente libertado (Glazer, 2007).

### 2.3.2. Mecanismos de volatilização de metais alcalinos

Os metais alcalinos poderão ser encontrados fundamentalmente em duas formas, como sais tais como NaCl cuja concentração nos poros do carvão tende a aumentar durante o processo de secagem, sendo a sua ligação à superfície do poro fraca (Galzer *et al.*, 2007) e como carboxilatos em que as diferenças nas suas valências implicam que estejam ligados de maneira diferente à estrutura macromolecular tridimensional do carvão (Quyn *et al.*, 2002).

Assim, enquanto o  $\text{Na}^+$  pode estar ligado a um único grupo carboxilato como  $-\text{COONa}$ , o  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  terão necessariamente de estar ligados a dois, como:  $-\text{COOMgOOC}-$  (Quyn *et al.*, 2002).

Compreender-se-à que o Mg e o Ca terão maior dificuldade em volatilizar do que o Na, uma vez que a volatilização deste último deverá requerer apenas a quebra de uma ligação, enquanto a libertação do Mg e Ca da matriz do carbonizado deverá requer a quebra de duas ligações num curto espaço de tempo, caso contrário poderiam religar-se à matriz do carbonizado através de uma nova ligação, talvez, mais forte (Wu *et al.*, 2002).

Um dos mecanismos de volatilização de metais alcalinos foi proposto por Wu *et al.* (2002) sendo de seguida apresentado pelas reacções 2.1 a 2.5, onde CM representa a matriz do carbonizado, X as espécies alcalinas e alcalino-terrosas e R os radicais livres gerados.



As ligações entre a matriz do carbonizado e os metais apresentadas nesta reacção (2.1) são relativamente estáveis, em especial no que diz respeito à biomassa, de acordo com Keown *et al.* (2005). A decomposição térmica dos voláteis conduz à produção de gases de baixa massa molecular e radicais livres a 900°C, (2.2) podendo estes últimos ser produzidos no interior das partículas de carbonizado ou na superfície dos poros.



A reacção 2.2 não é seguramente a única fonte de radicais, que podem ser, igualmente, gerados, por exemplo, por reacções entre o vapor e o carbonizado ou voláteis. Os radicais formados (incluindo radicais H que segundo Wu *et al.* (2002) podem ser produzidos a partir da adsorção dissociativa de H<sub>2</sub> formado pelo *cracking* térmico dos voláteis ou carbonizado) poderão reagir com as partículas de carbonizado, libertando os metais alcalinos até então retidos no carbonizado, conduzindo à sua volatilização (reacção 2.3) (Keown *et al.*, 2005).



A nova espécie libertada, X, é bastante reactiva podendo recombinar-se com a matriz do carbonizado (reacção 2.4) ou a diferentes sítios, criados, por exemplo, pela reacção 2.5.



O raciocínio implícito neste mecanismo implica que embora a ligação entre metais alcalinos e a matriz seja termicamente estável na ausência dos radicais, a sua presença resulta na volatilização dos metais, pois os radicais são suficientemente energéticos para quebrar as ligações.

Embora as interacções entre voláteis e carbonizado possam explicar a volatilização, tal facto é apenas válido para o caso do K e Na, não parecendo verificar-se para Mg e Ca, existindo, contudo, diversas teorias justificativas (Keown *et al.*, 2005).

Keown *et al.* (2005) sugerem como explicação o facto destes metais poderem formar com o cloro MgCl<sub>2</sub> e CaCl<sub>2</sub>, inibindo-se assim a sua libertação, uma vez que o cloro está associado à matriz do carbonizado. De facto Baxter *et al.* (1998), entre outros, referem que frequentemente a concentração de cloro apresenta maior influência na libertação dos metais do que a própria concentração dos metais no combustível.

Outra explicação dada por Keown *et al.* (2005), relaciona-se com a proximidade, nos combustíveis, do Ca e Mg ao SiO<sub>2</sub>, podendo conduzir à formação de silicatos, inibindo-se assim a volatilização destes metais.

Outros dois mecanismos de volatilização, aplicáveis a metais alcalinos e alcalino-terrosos são propostos por Quyn *et al.* (2002). O primeiro, e após aquecimento, implica que as espécies metálicas sejam libertadas na forma de carboxilatos (reacção 2.6), onde X representa H, Na, Mg e Ca e CM e CM' a matriz carvão/carbonizado, (resultados experimentais indicam que este mecanismo pode ocorrer em regiões de mais baixas temperaturas (<600°C) não sendo afectado pela temperatura).



O segundo implica uma decomposição dos carboxilatos com formação de CO<sub>2</sub>, ficando as espécies alcalinas associadas à matriz CM-X (reacção 2.7).



As espécies metálicas estão quimicamente ligadas à matriz do carbonizado, contudo as ligações entre as espécies alcalinas e a matriz do carbonizado podem ser termicamente quebradas a temperaturas elevadas libertando os metais (reacção 2.8) (Quyn *et al.*, 2002).



Existem espécies, como o carbonato de sódio, que podem reagir directamente com o carbono do carbonizado conduzindo à formação de sódio metálico e à subsequente evaporação e emissão através da reacção reacção 2.9.



Para além da temperatura e do caudal de gás existem outros factores que influenciam a volatilização dos metais. Thompson *et al.* (*in* Kosminski *et al.*, 2006) verificaram que a mobilização de sódio e potássio durante a combustão de carvão é menor do que em atmosfera de gasificação, existindo na fase volatilizada principalmente cloretos e hidróxidos de sódio e potássio, no intervalo de temperaturas entre 700 e 900°C (Mojtahedi *et al.*, 1989).

Tal facto indica que a influência de gases como CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e vapor de água nos produtos de equilíbrio é significativa, sendo o vapor de água considerado o principal

responsável pela fusão do carbonato de sódio a temperaturas inferiores (750°C) ao seu normal ponto de fusão (851°C), aumentando a possibilidade da reacção com minerais como a sílica (Kosminski *et al.*, 2006).

## 2.4. Espécies de enxofre e a necessidade da sua remoção

Segundo Smith *et al.* (2001) estima-se que do total de emissões de enxofre (72 Tg), em 1990, 56% tenham tido como origem a utilização de carvão, 24% o uso de petróleo, 15% foram provenientes dos processos industriais e 3% resultaram da combustão de biomassa.

Embora as emissões de enxofre provenientes da gasificação ainda não estejam regulamentadas, Ocampo *et al.* (2003) realizaram ensaios de gasificação com carvão colombiano misturado com calcário em leito fluidizado, com misturas de ar e vapor, e compararam os teores de enxofre com as normas da E.P.A. para unidades de combustão de carvão em leito fluidizado. Os resultados obtidos demonstram que as emissões de enxofre na gasificação se situam na ordem de 0,076g/kWh a que corresponde um teor de H<sub>2</sub>S de 0,08 g/kWh, enquanto os limites apontados pela E.P.A. se referem teores de enxofre na ordem dos 0,9 g/kWh e de SO<sub>2</sub> de 1,9 g/kWh.

A necessidade de remoção de enxofre, em especial na forma de H<sub>2</sub>S, do gás de gasificação é justificável pelos efeitos de corrosão e degradação do próprio gasificador, das tubagens e restante equipamento associado, mas está fundamentalmente relacionada com as aplicações do gás a jusante do gasificador.

A utilização do gás em sistemas de combustão exige reduzidos teores de enxofre, quer por questões relacionadas com a degradação do equipamento e de desactivação de catalisadores, quer porque o H<sub>2</sub>S actua como precursor de óxidos de enxofre, em atmosferas oxidantes, cuja libertação para a atmosfera irá conduzir à formação de chuvas ácidas (Smith *et al.*, 2001).

Uma das possíveis aplicações do gás de gasificação é a utilização em células de combustível, onde o H<sub>2</sub>S, mesmo em reduzidas concentrações, conduz a envenenamento, reduzindo a eficiência destes equipamentos. Kuramochi *et al.* (2005) sugerem que a concentração de H<sub>2</sub>S



num gás a ser utilizado nestes equipamentos deverá ser mantida abaixo do intervalo 1-10 ppmv.

### 2.4.1. Estruturas de enxofre nos combustíveis

As formas de enxofre variam com o tipo de combustível. Zevenhoven *et al.* (2004) apresentam dados relativos às diferentes formas de enxofre em diversos combustíveis (Quadro 2.1).

Quadro 2.1: Estruturas de enxofre em diversos combustíveis [Zevenhoven *et al.*, 2004].

Combustível	Estrutura de enxofre
Combustíveis Sólidos	Inorgânica: enxofre pirítico ( $\text{FeS}_2$ ), sulfatos ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{CaSO}_4$ , etc..) Orgânica: sulfuretos, mercaptanos, tiofenos, tiopironas, etc
Gás Natural/Gás de Gasificação	$\text{H}_2\text{S}$
Óleos Pesados	Orgânico: Sulfuretos, mercaptanos
Biomassa	Pequenas quantidades de enxofre

A formação e libertação de espécies de enxofre durante a gasificação e incineração, depende não apenas dos teores de enxofre nos combustíveis, mas também, entre outros, das formas sob as quais o enxofre se encontra (Gryglewicz *et al.*, 1996).

No carvão o enxofre pode ser encontrado em duas formas distintas: orgânica ou inorgânica, (Attar, 1978, Ma *et al.*, 1989, Ibarra *et al.* 1994, García-Labiano *et al.*, 1995, Gryglewicz *et al.*, 1996, Telfer *et al.*, 1998, Mondragon *et al.*, 1999, Telfer *et al.*, 2001, Jorjani *et al.*, 2006 e Uzun *et al.*, 2006).

- i. **Forma inorgânica:** o enxofre pode estar presente como bissulfitos (pirite e marcasite) e sulfatos (principalmente de Cálcio, Ferro e Bário), podendo igualmente ser encontrado na forma de pirrotite, calcopirite, galena e esfarelita,
- ii. **Forma orgânica:** está directamente ligada à matriz orgânica do carvão e pode ser encontrada na forma de tióis, sulfitos, bissulfitos, tiofenos e sulfitos cíclicos, tendo sido recentemente identificado ferro ligado às estruturas de enxofre orgânico em sistemas alifáticos e aromáticos.

Enquanto o enxofre orgânico, que representa, de acordo com Attar (1978), cerca de 1/2 a 1/3 do total de enxofre no carvão, aparece de uma forma relativamente uniforme em toda a estrutura do carvão, o enxofre inorgânico, fundamentalmente na forma de enxofre pirítico, sulfatos e sulfuretos metálicos como  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  e  $\text{FeAsS}$  (Calkins, 1994), aparece de uma forma discreta sob a forma de inclusões minerais (Telfer *et al.*, 1998, Telfer *et al.*, 2001 e Galzer, 2007).

Existe ainda pouco conhecimento relativo às interações entre a matéria orgânica e a pirite durante a pirólise de carvão (Gryglewicz *et al.*, 1996). No entanto, Ibarra *et al.* (1994), verificaram que, durante a pirólise de carvão, a decomposição da pirite é favorecida pela presença da matriz orgânica (a percentagem da conversão de pirite em  $\text{H}_2\text{S}$  aumenta com o aumento da matéria orgânica).

Genericamente, o enxofre orgânico pode ser separado em estruturas heterocíclicas alifáticas ou aromáticas. As alifáticas, são geralmente menos estáveis termicamente e originam  $\text{H}_2\text{S}$ , durante a pirólise ou aquecimento e são convertidas, pelo menos em parte, em estruturas heterocíclicas mais estáveis. Os anéis heterocíclicos (usualmente formas teofénicas), que podem conter desde um anel até seis anéis, contém muitas vezes azoto e/ou oxigénio e mesmo substituintes alcalinos com diversos tamanhos e níveis de complexidade (Calkins, 1994, Mondragon *et al.*, 1999).

O enxofre sob a forma de sulfito de ferro,  $\text{FeS}_2$ , existe em duas formas naturais, as pirites, que têm uma estrutura cristalina cúbica, e as marcasites, que apresentam uma estrutura cristalina rômica (Attar, 1978, Gryglewicz *et al.*, 1996).

A presença de enxofre elementar tem sido debatida, mas ainda não foi comprovada, contudo tem sido sugerido que esta forma de enxofre é resultante do desgaste do carvão pelo contacto com a atmosfera (Mondragon *et al.*, 1999).

### 2.4.2. Formação de H<sub>2</sub>S: Fracção inorgânica

A decomposição da pirite parece ser favorecida pela presença de atmosferas ricas em hidrogénio, que poderão ter como origem a decomposição, durante a pirólise, do material orgânico (Ibarra *et al.*, 1994). Ou seja a decomposição da pirite parece depender da presença de material orgânico e da fase gasosa gerada pela matriz de carvão, à medida que ocorre posterior degradação térmica (Gryglewicz *et al.*, 1996), o que atesta o que foi referido anteriormente sobre a relação entre a fracção orgânica e inorgânica de enxofre.

De facto e de acordo com Gryglewicz *et al.* (1996) e Telfer *et al.* (2001) a pirite inicia a sua decomposição, na ausência de material orgânico a temperaturas na ordem de 500°C, contudo na presença de material orgânico a sua decomposição ocorre a cerca de 350°C (Gryglewicz *et al.*, 1996 e Uzun *et al.*, 2006), ou no intervalo entre 250 e 300°C de acordo com Attar (1978), terminando entre 750 e 900°C (Uzun *et al.*, 2006), não sendo, no entanto, um processo uniforme uma vez que depende da morfologia do carvão e do tamanho da partícula (García-Labiano *et al.*, 1995).

A reacção genérica de decomposição da pirite apresenta-se de seguida, (reacção 2.10) (Attar, 1978, Uzun *et al.*, 2006).

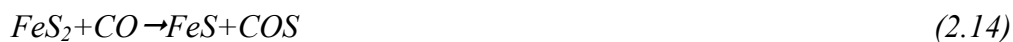


A velocidade desta reacção é bastante elevada, na gama de temperatura entre 550 e 600°C, no entanto a reacção “não é simples”, uma vez que para além da temperatura e pressão ela depende de outros factores: 1) reacções de polimerização de acordo com a reacção 2.11, 2) mecanismo de difusão de espécies instáveis através de sais não estequiométricos FeS<sub>2-x</sub> e FeS<sub>1-y</sub> e 3) ambiente gasoso que rodeia os cristais de FeS<sub>2</sub>, que reage com hidrogénio de acordo com as reacções 2.12 e 2.13 (Attar, 1978).



A reacção 2.12 torna-se importante acima de 500°C (Ma *et al.*, 1989, Ibarra *et al.*, 1994 e Telfer *et al.*, 1998) mas a reacção 2.13 é lenta mesmo a 800°C. O enxofre elementar resultante da reacção 2.10, também pode reagir com o hidrogénio do carvão originando H<sub>2</sub>S, contudo este enxofre pode igualmente ligar-se aos sítios activos do carvão, originando diversos compostos de enxofre orgânico.

Certamente que outras espécies de enxofre são formadas, mesmo em ambiente de gasificação, para além do H<sub>2</sub>S como por exemplo o COS, que pode ser formado pela reacção de FeS<sub>2</sub> e CO, (2.14), embora, de acordo com Attar (1978) esta seja uma reacção muito lenta a temperaturas inferiores a 800°C.



A temperaturas superiores a 1000°C o carbono pode reduzir a pirite e o sulfito, originando ferro metálico e CS<sub>2</sub>, de acordo com as reacções 2. 15 e 2.16 (Attar, 1978).



Numa atmosfera com oxigénio (mesmo num gasificador), a pirite e os sulfitos podem ser oxidados resultando numa mistura de sulfatos e óxidos, embora os produtos finais dependam da temperatura, tamanho da partícula de pirite e da pressão parcial de oxigénio, (reacções 2.17 e 2.18) (Attar, 1978).



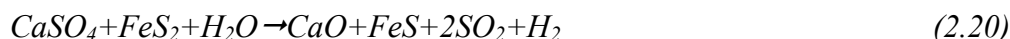
Estas reacções ocorrem a temperaturas entre 350 e 400°C, à temperatura de 620°C a decomposição do sulfato é rápida aumentando de velocidade para a temperatura de 710°C (reacção 2.19), sendo a decomposição acelerada pela presença de vapor (Attar, 1978).



A pirite pode igualmente reagir com hidrocarbonetos presentes no gás como  $C_2H_2$ ,  $C_4H_6$ , originando bissulfitos, teofenos, entre outros, sendo bastante provável que os hidrocarbonetos gasosos reajam com o enxofre na superfície dos cristais de  $FeS_2$ , antes deste polimerizar (Attar, 1978).

A decomposição dos sulfatos resulta na formação de óxidos de enxofre, bem como na formação de sulfuretos (Uzun *et al.*, 2006). Os sulfatos de ferro decompõem-se normalmente a temperaturas inferiores a  $500^\circ C$ , enquanto os sulfatos de cálcio se decompõem, usualmente, a temperaturas superiores a  $850^\circ C$ , dependendo esta decomposição em grande medida da composição química do complexo mineral da matriz.

Outras espécies inorgânicas de enxofre poderão estar presentes nos combustíveis para além de espécies de ferro, como é o caso dos sulfatos de cálcio, já referidos. Apresentam-se de seguida algumas reacções que envolvem estas espécies (reacções 2.20, 2.21 e 2.22) (Uzun *et al.*, 2006).



Os sulfatos menos voláteis apresentam maior tendência em se decomporem em enxofre orgânico através de um conjunto de transformações em estado sólido na matriz do carvão (Uzun *et al.*, 2006).

### 2.4.3. Formação de $H_2S$ : Fracção orgânica

De acordo com Calkins (1994) o enxofre orgânico é geralmente parte da estrutura macromolecular do carvão, o que dificulta a sua análise. Para além deste aspecto a expressão “enxofre orgânico” é, de acordo com Attar (1978), uma expressão abrangente englobando um vasto leque de compostos com grupos funcionais de enxofre.

Apenas formas bivalentes de enxofre orgânico estão presentes no carvão como: compostos heteroaromáticos, compostos em que o enxofre está ligado a um anel aromático, compostos em que o enxofre é parte de um anel não aromático, sulfuretos alifáticos e tiois alifáticos.

O enxofre orgânico, está associado a um radical orgânico que condiciona a reactividade (velocidade de reacção) do grupo de enxofre, sendo possível considerar três tipos principais de reacções que envolvem este tipo de enxofre 1) decomposição térmica, 2) hidrogenação e 3) interacções de  $H_2S$  e  $S_n$  com grupos orgânicos (Attar, 1978).

Gryglewicz *et al.* (1996) verificaram que os teores de enxofre orgânico diminuem com o aumento da temperatura até 330°C devido à libertação de enxofre na forma de  $H_2S$ , aumentando para temperaturas até 500°C talvez devido à reacção do enxofre da pirite com a matriz orgânica do carvão, voltando a diminuir acima desta temperatura devido à decomposição de estruturas menos estáveis de enxofre orgânico.

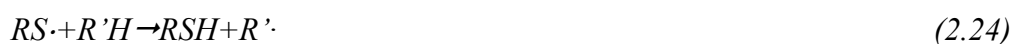
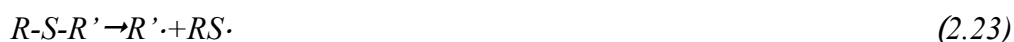
Os compostos de enxofre orgânico decompõem-se a várias temperaturas, de acordo com a sua complexidade. Numa atmosfera inerte os tiois alifáticos decompõem-se entre 200 e 300°C, os sulfuretos alifáticos e os bissulfitos entre 350 e 500°C, os sulfuretos cíclicos entre 700 e 800°C e os tiofenos a temperaturas superiores a 900°C (Telfer *et al.*, 1998, Telfer *et al.*, 2001).

No Quadro 2.2 apresentam-se as temperaturas de formação de  $H_2S$  a partir de diversas estruturas de enxofre orgânico, com base em dados fornecidos por García-Labiano *et al.* (1995) e Uzun *et al.* (2006).

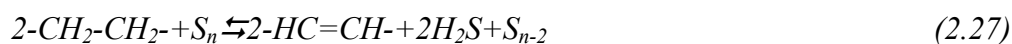
Quadro 2.2: Temperatura de formação de  $H_2S$  a partir de espécies orgânicas de enxofre [García-Labiano *et al.*, 1995, Uzun *et al.*, 2006].

Espécie de Enxofre Orgânico	Temperatura de Formação de $H_2S$ (°C)
Tiofenos	600
Alifáticos/sulfuretos	700-850
Sulfuretos e mercaptanos aromáticos	900

Em atmosferas com hidrogénio o gás irá fornecer a maioria dos átomos de hidrogénio, mas em atmosfera de pirólise as moléculas de hidrocarbonetos irão desempenhar o papel de dadores de hidrogénio (reacções 2.23, 2.24 e 2.25) (Attar, 1978, Uzun *et al.*, 2006).



Para além das reacções apresentadas, reacções entre  $H_2S$ ,  $S_n$  e  $H_2$  e material orgânico são outra possibilidade (Attar, 1978). Dados experimentais indicam que a temperaturas inferiores a  $200^\circ\text{C}$  o enxofre reage, lentamente, com hidrocarbonetos formando ligações C-S, no entanto, a temperaturas superiores a desidrogenação, torna-se a reacção principal ocorrendo as reacções 2.26 e 2.27, que são competitivas.



O  $H_2S$ , pode substituir grupos OH em álcoois ou reagir com  $CO_2$  originando COS e reagir com COS originando  $CS_2$  e  $H_2O$  pelas reacções 2.28, 2.29, 2.30 (Attar, 1978).



Não existem dados cinéticos da decomposição ou hidrogenação de grupos funcionais de enxofre. Na maioria dos trabalhos publicados não é feita distinção entre o  $H_2S$  que reage com o material orgânico e o que reage com minerais básicos, como a calcite.

#### 2.4.4. Formação de algumas espécies de enxofre

De acordo com Van der Drift *et al.* (2001) os dados experimentais relativos à concentração de  $H_2S$  no gás de gasificação são escassos, dispersos e pouco credíveis sendo, no entanto, sabido que durante a gasificação, a maioria do enxofre do combustível é convertido em  $H_2S$  e que apenas 3-10% origina COS, formando-se igualmente alguns mercaptanos e algum  $CS_2$ , permanecendo o restante enxofre retido nos sólidos (Ratafia-Brown *et al.*, 2002 e Van Paasen *et al.*, 2006).

Van Paasen *et al.* (2006) referem que durante a gasificação de biomassa 70 a 90% do enxofre é libertado na forma de  $H_2S$  e  $COS$  e que durante a gasificação de C.D.R. apenas 50 a 60% do enxofre do combustível é convertido em espécies gasosas, ficando 10-30% retido nas cinzas, desconhecendo-se qual o destino dos restantes 10-20% (a recuperação de enxofre é, segundo os autores, relativamente pequena quando se utiliza C.D.R., não ultrapassando 60 a 70%).

Embora o  $H_2S$  seja a espécie de enxofre dominante no gás de gasificação, outras espécies de enxofre poderão estar presentes, como já referido, dependendo a sua formação, por exemplo da composição do gás. Assim, de acordo com Ibarra *et al.* (1994), o  $COS$  pode ser formado pela reacção entre o  $CO$  e o enxofre elementar, resultante da decomposição da pirite e de estruturas orgânicas de enxofre. Li *et al.* (1994), verificaram que em atmosferas ricas em  $CO$ , o  $COS$  é a espécie dominante de enxofre.

O  $SO_2$  para além de poder ser formado pela decomposição de sulfatos, como já referido, pode ser formado pela reacção de enxofre com oxigénio retido na estrutura porosa do carvão, ou pela existência de oxigénio no sistema.

Por outro lado, o  $H_2S$  formado poderá reagir com diversos componentes do gás originando outras espécies de enxofre (reacções 2.29, 2.30 e 2.31) (Medcalf *et al.*, 1988). García-Labiano *et al.* (1995) embora realcem o papel da pirite na formação de  $COS$  e  $CS_2$ , citam Torres Ordoñez *et al.* (1990), que apresentam uma via alternativa envolvendo a formação de  $CS_2$  pela reacção de  $H_2S$  com o carbono e/ou metano durante a pirólise.



A baixas temperaturas ( $<630^\circ C$ ) a formação de  $CH_4$  afecta a relação C/S tornando a concentração de  $COS$  negligenciável (Jazbec *et al.*, 2004).

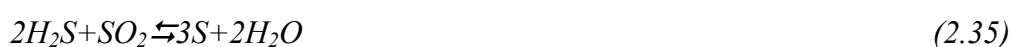
O hidrogénio e o metano, ambos resultantes da gasificação de hidrocarbonetos e de carvão na presença de água, podem reduzir qualquer espécie de  $SO_2$  que se tenha formado numa qualquer zona do gasificador mais rica em oxigénio (reacção 2.32), através das reacções 2.33 e 2.34 (Medcalf *et al.*, 1998):







A reacção de H<sub>2</sub>S com o SO<sub>2</sub>, formado em zonas mais ricas em oxigénio, é igualmente uma possibilidade tendo um impacto significativo na razão SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S sendo comum a baixas temperaturas (López, 2006) originando-se assim enxofre elementar, o que conduz a uma redução do teor de H<sub>2</sub>S no gás de gasificação e da emissão de óxidos de enxofre (reacção 2.35) (McCormac, B., 1971 e López, 2006). Contudo, a reacção de H<sub>2</sub>S com COS é termodinamicamente mais favorável do que as reacções com SO<sub>2</sub> (Nichols *et al.*, 1989).



### Efeito dos parâmetros operacionais

De acordo com Attar (1978) existem dois grupos de variáveis que afectam a re-distribuição de enxofre durante a pirólise e a gasificação: 1) variáveis que são função da condição inicial do combustível e 2) variáveis que dependem das condições do processo.

As variáveis mais importantes da primeira categoria são a matéria volátil, a cinza e a sua composição, os teores de enxofre e a sua forma. Na segunda, distinguem-se o tempo de reacção e temperatura, o tipo de gás no reactor e a sua pressão, o tamanho das partículas de combustível, o tipo de reactor e a velocidade superficial do gás (Attar, 1978).

Um aspecto bastante importante e que tem um impacto decisivo na formação de H<sub>2</sub>S e nos seus teores no gás, é a atmosfera do processo. A presença de maiores quantidades de oxigénio no sistema implica uma maior concentração de espécies oxidadas de enxofre no gás, enquanto, menores quantidades implicam maior concentração de espécies reduzidas, como o H<sub>2</sub>S.

Nichols *et al.* (1989) verificaram, durante a gasificação de carvão betuminoso, que à pressão atmosférica o aumento da RE (razão de equivalência), na ausência de vapor, conduz a um decréscimo de espécies reduzidas, como H<sub>2</sub>S e CS<sub>2</sub> e a um aumento de espécies oxidadas como SO<sub>2</sub> e COS, devido à oxidação do enxofre. Também Price *et al.* (1983) verificaram que, para a gasificação de carvão, menores teores de oxigénio conduzem a maiores concentrações

de  $\text{H}_2\text{S}$ , comparativamente a espécies de enxofre oxidadas, sendo expectável que o  $\text{H}_2\text{S}$  predomine em condições de riqueza em combustível.

A presença de vapor (e o aumento da quantidade de vapor) parece, de acordo com Crnomarkovic *et al.* (2007), conduzir a uma redução da concentração de contaminantes no gás, incluindo  $\text{H}_2\text{S}$ , possivelmente por um efeito de *quenching*<sup>1</sup>.

Segundo os autores, o vapor, a sua temperatura e o seu tempo de residência, são um aspecto importante. Pequenos tempos de residência, são insuficientes para promover a reacção carbonizado-vapor, limitando-se assim a libertação de enxofre. Por outro lado, a introdução de vapor a baixas temperaturas, conduz à inibição das reacções de pirólise que libertam os contaminantes.

De alguma forma relacionado com a atmosfera da gasificação está o facto de existirem diversas zonas no reactor com diferentes tipos e quantidades de espécies de enxofre, resultantes da recirculação dos reagentes e produtos, o que poderá ter influência na formação e emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  (Price *et al.*, 1983).

Um bom exemplo poderá ser a rápida formação de  $\text{SO}_2$  resultado das quantidades de oxigénio no sistema, que poderá no entanto ser convertido em  $\text{H}_2\text{S}$  à medida que existe consumo do carbonizado, uma vez que as reacções daí decorrentes poderão criar uma atmosfera rica em combustível (capaz de converter o  $\text{SO}_2$  em  $\text{H}_2\text{S}$ ), desempenhando, neste cenário, as reacções rápidas de desvolatilização e as reacções heterogéneas um papel fundamental (Price *et al.*, 1983).

Em resultado das diversas interacções entre as espécies foi sugerido por Price *et al.* (1983) que, localmente, mesmo pequenas variações das razões vapor/carvão e  $\text{O}_2$ /carvão e da conversão de carbono podem conduzir a alterações significativas nas concentrações de  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ .

Durante a pirólise de carvão, o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  é, também, função da temperatura, verificando-se, de acordo com Ibarra *et al.* (1994), dois máximos, o primeiro no

---

<sup>1</sup> Em tradução livre para português *quenching* significa arrefecimento, contudo optou-se pela terminologia inglesa.

intervalo de temperatura entre 500 e 560°C e o segundo entre 630 e 700°C, que estão relacionados com a decomposição do enxofre orgânico (formas não tiofénicas) e do enxofre pirítico (transformação de pirite em pirrotite) respectivamente.

Resultados de Fuch (1951) (*in* Attar, 1978) mostram que a temperaturas inferiores a 327°C os compostos de enxofre orgânico tendem a decompor-se em enxofre elementar, hidrogénio e carbono, ao mesmo tempo que a formação de H<sub>2</sub>S é favorecida (a formação de CS<sub>2</sub> tende a ser favorecida a temperaturas superiores a 527°C).

Van Paasen *et al.* (2006) constatarem que o aumento da temperatura reduz a concentração de mercaptanos, que são bastante instáveis a temperaturas elevadas e tal como López (2006), verificaram que a concentração de H<sub>2</sub>S diminui com o aumento da temperatura, enquanto a concentração de COS aumenta.

Por seu turno Li *et al.* (1994) verificaram que, durante a gasificação de licor negro, a concentração de H<sub>2</sub>S, aumenta com a temperatura, até 650°C, diminuindo para temperaturas superiores.

Kuramochi *et al.* (2005) utilizou o programa informático FactSage para determinar o efeito da temperatura na concentração de H<sub>2</sub>S na corrente gasosa de gasificação de diversos combustíveis à base de biomassa, tendo verificado, de uma forma genérica, um aumento dos teores de H<sub>2</sub>S com o aumento da temperatura (variando entre 97 e 4000 ppmv, dependendo da temperatura e do combustível). De facto, foi constatado que o aumento de temperatura entre 400°C e 750°C conduziu a um aumento da concentração de H<sub>2</sub>S, quando foi simulada a gasificação de madeira de demolição e travessas de madeira de caminhos de ferro tendo-se verificado que para temperaturas superiores não houve variação de concentração da referida espécie.

No caso das lamas de E.T.A.R. os autores verificaram um aumento de H<sub>2</sub>S em toda a gama de temperaturas estudadas (400 a 1200°C), observando um aumento até 850°C quando foi considerada a utilização de madeira seca. Por outro lado a concentração de H<sub>2</sub>S não parece ter sofrido grandes variações (na gama de temperaturas estudadas e já referidas) quando foi considerada a gasificação de casca de cacau e de cana.

O aumento verificado na concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ , com o aumento de temperatura, na gama mais baixa, no caso da utilização de madeira de demolição, travessas de madeira dos caminhos de ferro e madeira seca foi justificada pelos autores pela decomposição de  $\text{FeS}$ , que parece diferir consoante os combustíveis utilizados. Para o caso da gasificação de madeira de demolição, foi verificado que a sua decomposição ocorre a cerca de  $550^\circ\text{C}$ , sendo convertido em  $\text{Ca}_2\text{FeSiO}_7$ , já para o caso das travessas de madeira foi constatado que a sua decomposição teve lugar a  $700^\circ\text{C}$ .

Autores como Jazbec *et al.* (2004) estudaram o efeito combinado da temperatura e pressão na formação de espécies de enxofre durante a gasificação de carvão com oxigénio. Para uma pressão de 20 atm, a concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  mantém-se constante com a variação de temperatura entre  $203$  e  $1730^\circ\text{C}$ , diminuindo para temperaturas superiores. Foi, igualmente verificado que a partir de  $730^\circ\text{C}$ , a concentração de  $\text{HS}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{S}_2$  e  $\text{CS}$  aumenta. Para pressão atmosférica, verifica-se o mesmo comportamento, sendo, no entanto o aumento dos teores em  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HS}$ ,  $\text{S}$  e  $\text{S}_2$  mais acentuado.

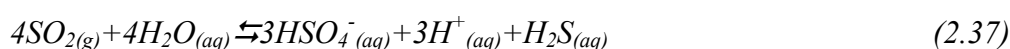
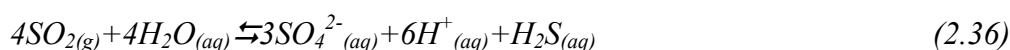
López (2006) salienta, ainda, que a formação de  $\text{H}_2\text{S}$ , além de ser favorecida por temperaturas baixas, também é favorecida por elevadas pressões e atmosferas redutoras, por oposição à formação de  $\text{SO}_2$  que é estimulada por temperaturas elevadas, pressões reduzidas e atmosferas oxidantes.

Na realidade a maioria do enxofre que volatiliza é libertado abaixo de  $800^\circ\text{C}$ , quer pelo facto de  $\text{FeS}_2$  ser reduzido quase na totalidade em  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{FeS}$  (muito estável) nessa gama de temperaturas, quer pelo facto da velocidade de reacção do  $\text{H}_2\text{S}$  com os minerais básicos ser bastante elevada a  $700^\circ\text{C}$ , ficando a maioria do enxofre do  $\text{H}_2\text{S}$  retido como  $\text{MS}$ . Um outro aspecto que contribui para a libertação do enxofre abaixo de  $800^\circ\text{C}$  é o facto da estrutura porosa do material orgânico colapsar entre  $800$  e  $860^\circ\text{C}$ , causando limitações de transferência de massa ( $\text{FeS}$  e  $\text{MS}$  ficam “presos no carbonizado”) (Attar, 1978).

Por seu turno, o enxofre que é volatilizado acima de  $800^\circ\text{C}$  é libertado a uma velocidade proporcional à velocidade de desvolatilização do material orgânico, sendo que a maioria deste enxofre origina  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CS}_2$  e apenas uma pequena quantidade é libertado como enxofre orgânico (que não o  $\text{CS}_2$ ). A temperaturas elevadas  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CS}_2$  são, de facto, as únicas espécies estáveis que “sobrevivem” a reacções secundárias no gás (Attar, 1978).

O enxofre pode existir em diversos estados de oxidação, em que o  $H_2S$  e o  $SO_2$  poderão apresentar estados de oxidação (-II) e (+IV), respectivamente. Uma vez que a especiação do enxofre é altamente dependente da temperatura, pressão e das condições redox, o equilíbrio entre  $H_2S$  e  $SO_2$  pode actuar como um importante tampão redox (López, 2006).

A maior solubilidade do  $SO_2$  em comparação com o  $H_2S$  conduz ao facto do  $SO_2$  ser preferencialmente removido por lavagem com água, envolvendo reacções como 2.36 e 2.37 (López, 2006):



Li *et al.* (1994) para além de constatarem que a produção de  $H_2S$  é interrompida quando todo o carbono é consumido, verificaram, também, que a emissão de  $H_2S$  é reduzida pela presença de  $H_2$  no sistema, o que é bastante interessante.



No entanto o fenómeno referido no parágrafo anterior pode ser explicado por um lado, pelo facto do hidrogénio, dependendo das reacções, não estar envolvido directamente na formação de  $H_2S$  (reacção 2.38) e, por outro lado, pelo facto da presença de hidrogénio retardar a gasificação de carbono e a reacção *water gas shift* (reacção 2.39) ser deslocada no sentido dos reagentes.

#### 2.4.5. Efeito do material mineral e metais na formação de $H_2S$

Para prever as emissões de  $H_2S$ , é, segundo Kuramochi *et al.* (2005) necessário conhecer a composição do combustível, uma vez que a formação de haletos e sulfitos com metais pesados, alcalinos e alcalino-terrosos podem reduzir a emissão de  $H_2S$ . De facto, os óxidos e os carbonatos destes metais têm sido usados como adsorventes na remoção de  $H_2S$ .

Na realidade, Kuramochi *et al.* (2005) verificaram que durante a gasificação de biomassa as temperaturas reduzidas tendem a favorecer a formação de alguns compostos metálicos com enxofre como FeS, ZnS, MnS, PbS, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> e Cu<sub>2</sub>S, prevendo-se que a retenção de enxofre na forma de sulfitos permite, a baixas temperaturas, a redução da concentração de H<sub>2</sub>S.

Também Haokan *et al.* (1999) verificaram que o material mineral pode actuar como adsorvente do H<sub>2</sub>S, ao observarem que o enxofre libertado durante a pirólise é capturado por metais alcalino-terrosos formando sulfuretos alcalino-terrosos, enquanto Ljung *et al.* (1997) reportaram uma elevada retenção de S e Cl, a temperaturas inferiores a 1000°C, devido a elevados teores de Ca, K e Na na biomassa.

De igual forma, Haokan *et al.* (1999) verificaram que a utilização de carvão ao qual foi removida a fracção mineral, deixando apenas a pirite e o enxofre orgânico conduz a teores mais elevados de H<sub>2</sub>S no gás, em comparação com a utilização de carvões não tratados, concluindo que o material inorgânico actua como adsorvente do H<sub>2</sub>S, através da formação de sulfuretos alcalinos e alcalino-terrosos.

Embora seja conhecida a influência do material inorgânico dos combustíveis na formação de H<sub>2</sub>S, as implicações da natureza da ligação dos constituintes inorgânicos nas transformações do enxofre ainda não são bem conhecidas (Telfer *et al.*, 1998).

Contudo, diversos autores realçam as diferenças entre o material inorgânico presente na biomassa e no carvão. Ao contrário do carvão, onde a maioria dos elementos minerais estão ligados à matéria mineral, no caso da biomassa a maioria dos elementos que formam as cinzas são orgânicos ou ligados ionicamente ao combustível. Este facto implica que a reactividade e a velocidade de reacção de todos os elementos sejam, expectavelmente, elevadas (Ljung *et al.*, 1997). Não existem, no entanto, modelos claros para estas reacções, sendo certo que a matéria inorgânica dos bio-combustíveis se comporta de modo bastante diferente da existente no carvão (Zevenhoven-Onderwater *et al.*, 2001).

Um aspecto importante no que se prende com o efeito do material inorgânico na formação de H<sub>2</sub>S é o facto dos diversos metais poderem competir entre si. Por exemplo SØrum *et al.* (2003), referem que determinados metais, que não apresentam qualquer interacção entre si, como As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn, podem interagir com Al, Ca, Fe e Si, presentes nas

cinzas, interferindo assim na ligação de enxofre e cloro. Outro exemplo, será a competição de K, Na e P com metais pesados relativamente ao cloro, sendo estas interações afectadas por factores como, a atmosfera do sistema (SØrum *et al.*, 2003).

Os minerais no carvão podem ser divididos em três grupos de acordo com a sua reactividade relativamente ao enxofre: 1) minerais inertes, 2) minerais que têm actividade catalítica e 3) minerais que são participantes activos nas reacções com enxofre (Quadro 2.3) (Attar, 1978).

Quadro 2.3: Classificação dos minerais no carvão em termos de actividade catalítica com enxofre [Attar, 1978].

Efeito Catalítico	Minerais	Observações
Inertes	SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	
Com actividade catalítica	Al <sub>2</sub> (SiO <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub> , K <sub>1-1,5</sub> Al <sub>4</sub> [Si <sub>0,57</sub> Al <sub>1-1,5</sub> O <sub>20</sub> ](OH) <sub>4</sub> , (Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> , KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Catalisam a decomposição do enxofre e mercaptanos. (Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> reage com H <sub>2</sub> S a 570 e 700°C e é convertida em MgO a 570°C (0,5-1,0% (mol))
Activos nas reacções com enxofre	FeS <sub>2</sub> , Fe <sub>1-x</sub> S, FeS, CaSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O, CaSO <sub>4</sub> , CaCO <sub>3</sub> , CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , FeCO <sub>3</sub>	-
Outros	FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO CaO·MgO	-

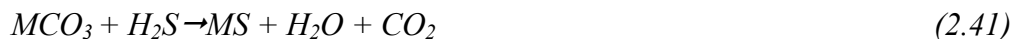
De acordo com Telfer *et al.* (1998) e Telfer *et al.* (2001) o material inorgânico ligado de uma forma orgânica à matriz do carvão é basicamente constituído por metais alcalinos que estão ligados a grupos carboxílicos e fenólicos que se decompõem entre 200 e 600°C durante a pirólise.

Durante este processo o Fe<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, etc, são libertados com a matéria volátil para a fase gasosa ou formam carbonatos no carbonizado, podendo, portanto, ocorrer reacções subsequentes de enxofre e catiões livres como M<sup>2+</sup> e/ou compostos minerais na matriz do carbonizado.

De acordo com Attar (1978), os óxidos de cálcio, ferro, magnésio e os carbonatos reagem com H<sub>2</sub>S muito rapidamente, formando-se os correspondentes sulfuretos, sendo posteriormente retidos nos sólidos e contabilizados como enxofre no carbonizado.

As reacções entre H<sub>2</sub>S e os minerais básicos do carvão em atmosfera redutora têm a seguinte forma genérica (reacções 2.40 e 2.41). Estas reacções ocorrem na interface gás-sólido e,

portanto, a sua velocidade pode depender da área superficial e das propriedades da superfície do sólido.



Em que  $M = Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$

O  $FeCO_3$ ,  $MgCO_3$  e  $CaCO_3$  decompõem-se, no seio dos sólidos libertando  $CO_2$  a  $500^\circ C$ ,  $700^\circ C$  e  $800^\circ C$  respectivamente, enquanto os óxidos metálicos, nomeadamente de cálcio e magnésio se decompõem a cerca de  $570^\circ C$ , a velocidades superiores às dos correspondentes carbonatos (Attar, 1978).

De seguida apresenta-se o Quadro 2.4 onde se apresentam algumas reacções de formação ou de consumo de  $H_2S$ , bem como se apresentam os respectivos parâmetros termodinâmicos, de acordo com Attar (1978).

Quadro 2.4: Reacções de formação e consumo de  $H_2S$  [Attar, 1978].

Reacção	$\Delta H_0$ (kJ/mol)	$\Delta F_{298}^0$ (kJ/mol)	a	$(b/2) \times 10^3$	$(c/6) \times 10^7$	$(d/2) \times 10^{-5}$	I	$\Delta F_{800}^0$ (kJ/mol)
$CaCO_3 + H_2S \rightarrow CaS + CO_2 + H_2O$	117,6	66,53	0,59	-14,3	3,28	4,17	-174,8	-16,0
$CaO + H_2S \rightarrow CaS + H_2O$	-70,3	-68,5	8,88	-10,7	9,08	-	53,8	-68,4
$FeO + H_2S \rightarrow FeS + H_2O$	-45,2	-47,63	3,52	-4,06	6,70	-	10,76	-53,3
$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	188,0	135,0	-8,29	-3,66	-1,61	4,17	-228,6	47,9
$FeS + H_2 \rightarrow Fe + H_2S$	79,2	63,0	-32,3	15,03	-3,3	-	-228,4	58,3
$FeS_2 + H_2 \rightarrow FeS + H_2S$	67,9	37,5	6,5	-14,8	-3,3	-	-69,04	-12,5
$MgO + H_2S \rightarrow MgS + H_2O$	27,3	32,29	-2,47	-4,49	9,35	-4,35	3,73	45,9
$MgCO_3 + H_2S \rightarrow MgS + H_2O + CO_2$	125,6	79,48	8,33	-25,15	9,35	-4,325	-112,5	6,665
$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$	98,3	47,19	10,80	-20,65		0,0262	-116,2	-39,2

Para encontrar  $\Delta F^0$  a uma temperatura K, substituir as constantes, na equação:  $\Delta F^0 = \Delta H_0 - aT \ln T - (b/2)T^2 - (c/6)T^3 + (d/2T) + IT$

O potássio e o sódio são significativamente influenciados pela presença de enxofre e cloro, verificando-se a formação de sulfatos e cloretos alcalinos para temperaturas inferiores a  $800^\circ C$ . Os restantes metais alcalinos irão formar carbonatos nesta gama de temperaturas. No intervalo entre  $800$  e  $850^\circ C$  começam a formar-se hidróxidos gasosos, que serão as espécies dominantes até temperaturas superiores a  $1100^\circ C$  (Ljung *et al.*, 1997).



### 2.4.6. Efeito catalítico

Como já referido os metais presentes nos combustíveis deverão desempenhar um papel catalítico, quer nas reacções de gasificação propriamente ditas, quer na retenção de enxofre na fracção sólida evitando assim a sua emissão. Com base nos diversos elementos existentes nos combustíveis existe um conjunto de catalisadores/sorventes<sup>2</sup> comerciais, com potencialidade na remoção de enxofre do gás, apresentando-se de seguida o Quadro 2.5, onde se representam alguns materiais indicados para a remoção de H<sub>2</sub>S da corrente gasosa (Van Paasen *et al.*, 2006).

Quadro 2.5: Efeito de alguns aditivos na remoção de H<sub>2</sub>S, [Van Paasen *et al.*, 2006].

	Concentração Final de H <sub>2</sub> S (ppmv)	Temperatura de operação (°C)	Produto	Produto-S
CaCO <sub>3</sub>	50-100	1000 max	CaS	CaSO <sub>4</sub>
MnO	5	1000 max	MnS	S
CuO	<1	360 max	CuS	-
ZnO	+/-0,1	450 max	ZnS	-
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	+/-0,2	450 max	ZnS	S
ZnTiO <sub>3</sub>	+/-0,3	450 max	ZnS	S
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	500 max	FeS	S

Estudos referidos em Van Paasen *et al.* (2006) indicam que metais como Fe, Zn, Mo, Mn, V, Ca, Sr, Ba, Co, Cu e W se têm mostrado termodinamicamente eficientes em processos de dessulfurização de gás de baixo poder calorífico.

A composição do gás afecta fortemente o processo de captura. A presença de CO e H<sub>2</sub> determina a condição redutora do gás produzido, podendo alguns óxidos metálicos ser

<sup>2</sup> Por definição o catalisador e o sorvente são materiais com actividades diferentes. Enquanto o primeiro pode ser descrito como uma substância que aumenta a velocidade de uma reacção química sem ser consumido, o segundo é definido como um material que é usado para adsorver um líquido ou gás (Chang, 1994). Parece, contudo, existir ainda alguma indefinição relativamente ao termo a utilizar (na bibliografia pesquisada). Aznar *et al.* (2006) referem-se à dolomite calcinada como um catalisador enquanto Sun *et al.* (2008) a apresentam como um sorvente. Pan *et al.* (2005) referem-se ao óxido de zinco e ao óxido de ferro das duas formas, enquanto Pinto *et al.* (2008), não fazem qualquer distinção entre catalisador e sorvente. Assim, por uma questão de uniformidade, consoante a bibliografia pesquisada, será utilizado o termo catalisador ou o termo sorvente, no entanto sempre que for feita referência a estes materiais, em termos do trabalho realizado na presente dissertação será usado o termo catalisador ou aditivo.

reduzidos a metais, cujo baixo ponto de fusão pode conduzir à sua fusão, causando a desactivação dos sorventes. Para mais, o CO pode formar com alguns metais, a determinadas temperaturas, carbonilos metálicos  $\text{Me}(\text{CO})_n$ , o que pode conduzir à evaporação do metal desactivando o sorvente. A presença de água reduz a capacidade de retenção numa vasta gama de temperaturas, uma vez que é um produto de reacção do processo de desorção (Van Paasen *et al.*, 2006).

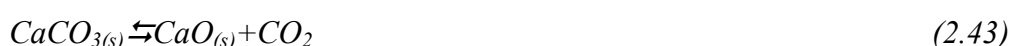
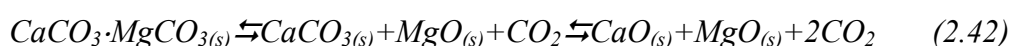
De seguida será dado destaque ao papel de espécies de cálcio, zinco e ferro na remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  da corrente gasosa, por serem aquelas que, de acordo com vários autores referenciados adiante, apresentam melhores resultados.

#### 2.4.6.1. Espécies de Cálcio

Elled *et al.* (2006) realizaram um conjunto de estudos de combustão com vários tipos de biomassa e lamas, tendo verificado, através de análises de equilíbrio termodinâmico, que o aumento dos teores de cálcio conduz a maiores níveis de captura de enxofre.

Também, Boudou (*in* Mondragon *et al.*, 1999) verificaram que o cálcio, em especial na forma de óxido de cálcio presente no carvão, pode reagir com o  $\text{H}_2\text{S}$ , enquanto Gryglewicz *et al.* (1996) reportaram que o CaO proveniente da decomposição da calcite e dolomite pode reagir com o sulfureto de hidrogénio resultando num decréscimo na sua concentração na corrente gasosa, sendo o enxofre posteriormente recuperado na forma de CaS no carbonizado/cinzas, (Yrjas *et al.*, 1996 e Partanen, 2004).

Em termos de compostos de cálcio passíveis de serem utilizados na remoção de enxofre é possível destacar o CaO e o  $\text{CaCO}_3$ , sendo que este último poderá, dependendo da pressão parcial do  $\text{CO}_2$  e da temperatura do gasificador, decompor-se em CaO, pelas reacções 2.42 e 2.43 (Yrja *et al.*, 1996).



Considerando apenas as reacções de  $\text{CaCO}_3$  e CaO com o  $\text{H}_2\text{S}$ , até porque no caso da dolomite o MgO não irá reagir com os compostos de enxofre uma vez que o MgS é bastante

instável, têm-se as seguintes reacções 2.44, 2.45 e 2.46 (Yrjas *et al.*, 1996 e Uemiya *et al.*, 2001):



As reacções 2.44 e 2.46 são limitadas termodinamicamente, significando isto, que não existe uma remoção total de  $\text{H}_2\text{S}$  da corrente gasosa, pela presença destas espécies de cálcio. A reacção de  $\text{CaCO}_3$  com  $\text{H}_2\text{S}$  é termodinamicamente favorável a temperaturas superiores a  $419^\circ\text{C}$ , enquanto a reacção com  $\text{CaO}$  é apenas favorecida para temperaturas superiores a  $1200^\circ\text{C}$  (Attar, 1978).

Na realidade, a temperaturas reduzidas (inferiores a  $500^\circ\text{C}$ ) o  $\text{CaS}$  é formado de acordo com a reacção 2.44, mas com uma velocidade muito reduzida, uma vez que o equilíbrio é deslocado no sentido dos reagentes. Para temperaturas a partir de  $535^\circ\text{C}$ , com o equilíbrio a deslocar-se no sentido dos produtos, o  $\text{CaCO}_3$  começa a decompor-se seguindo a reacção 2.45 após o que a reacção 2.46 passa a ser dominante (Maes *et al.*, 1997).

Uma possível explicação para este fenómeno é apresentada por Attar (1978) e Maes *et al.* (1997). Segundo estes autores o  $\text{CaCO}_3$  é rodeado por uma camada de  $\text{CaS}$  que se torna cada vez mais impermeável até que a reacção 2.44 pára. Acima de uma determinada temperatura, a pressão interna torna-se tão elevada que o  $\text{CO}_2$  pode penetrar essa camada.

As reacções anteriormente apresentadas parecem ser influenciadas, para além da temperatura, pela pressão. No intervalo de temperatura entre  $700$  e  $950^\circ\text{C}$  e numa gama de pressão de  $1$ - $2\text{MPa}$ , a reacção entre  $\text{CaCO}_3$  e o enxofre é considerada lenta, com conversões inferiores a  $20\%$  (Yrjas *et al.*, 1996). Por outro lado, Ruth *et al.* (1972) (*in* Yrjas *et al.*, 1996) verificaram que a reacção de  $\text{H}_2\text{S}$  com  $\text{CaCO}_3 + \text{MgO}$  a uma pressão de  $0,1\text{MPa}$  (com uma elevada pressão parcial de  $\text{CO}_2$  e num intervalo de temperatura entre  $550$  e  $800^\circ\text{C}$ ) é mais rápida do que a reacção entre  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CaO} + \text{MgO}$ .

Fazendo uma comparação das reacções entre o enxofre e o  $\text{CaO}$  e  $\text{CaO} + \text{MgO}$  não se verificam diferenças significativas. No entanto Abbasian *et al.* (1990) (*in* Yrjas *et al.*, 1996)

sugerem que o uso de dolomite calcinada é preferencial, uma vez que o CaS produzido a partir de  $\text{CaO}+\text{MgO}$  reage com o  $\text{O}_2$  mais facilmente do que o CaS produzido a partir de CaO, facto este que é de extrema importância, pois a oxidação do CaS é necessária para a produção de um composto estável, como  $\text{CaSO}_4$  (Yrjas *et al.* 1996 e Uemiya *et al.*, 2001).

A relação  $\text{MgCO}_3/\text{CaCO}_3$  tem um papel importante na conversão e nas velocidades de conversão. Este aspecto deve-se ao facto das dolomites naturais consistirem numa mistura de partículas de dolomite e calcário. No início da reacção com  $\text{H}_2\text{S}$  apenas as partículas de dolomite reagem, quando todas as partículas reagem começa a dar-se a reacção com o calcário que é uma reacção muito lenta (Yrjas *et al.*, 1996).

As reduzidas conversões observadas, nalguns casos, podem ser explicadas por fenómenos de sinterização do produto da reacção (CaS), esta espécie forma uma camada nas partículas de catalisador impedindo o continuar da reacção, no entanto a sinterização apenas ocorre na presença de  $\text{CO}_2$ , que actua, neste caso como um catalisador (Yrjas *et al.*, 1996).

O facto de que, quer o calcário quer a dolomite serem previamente calcinados conduz a resultados mais positivos, em termos de captura de enxofre. No que diz respeito ao calcário, a sua calcinação conduz a um aumento da difusão através da camada de produto, pela remoção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , ou seja pelo aumento da porosidade facilitando o acesso do  $\text{H}_2\text{S}$  ao Ca (Yrjas *et al.*, 1996 e Maes *et al.*, 1997) (este aumento de porosidade pode explicar as altas conversões (70-90%)).

#### **2.4.6.2. Espécies de Zinco**

Diversos aditivos têm sido utilizados durante a pirólise de carvão, cuja selecção, tem por base, sobretudo, as suas propriedades ácido-base. O cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ ) conduz a alterações no comportamento pirolítico, pelo que tem sido bastante utilizado como catalisador, segundo Ibarra *et al.* (1991).

Diversos autores, referenciados em Ibarra *et al.* (1991), propõem diferentes mecanismos que explicam o efeito catalítico do  $\text{ZnCl}_2$ . Alguns mencionam o facto do cloreto de zinco produzir uma desidrogenação de grupos hidroaromáticos no carvão, outros realçam o facto do  $\text{ZnCl}_2$

estar envolvido em mecanismos de *cracking* do sólido, a baixa temperatura, outros, ainda, sugerem que o  $\text{ZnCl}_2$  promove a perda de alcalinos e reacções de condensação em adição à desidrogenação.

Durante a pirólise o  $\text{ZnCl}_2$  é transformado em  $\text{ZnO}$ , a  $550^\circ\text{C}$ , mas pode igualmente originar  $\text{ZnS}$  e  $\text{HCl}$  pela reacção com  $\text{H}_2\text{S}$ . Na realidade Ibarra *et al.* (1991) verificaram que o  $\text{ZnCl}_2$ , conduz a um aumento dos teores de  $\text{H}_2$  no gás e a um decréscimo de  $\text{H}_2\text{S}$ , pela retenção do enxofre sob a forma de  $\text{ZnS}$ , pela reacção do  $\text{H}_2\text{S}$  com o  $\text{ZnCl}_2$  ou mesmo com  $\text{ZnO}$ , caso se forme.

O óxido de zinco tem sido bastante utilizado para a remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ , até por questões de natureza termodinâmica, no entanto a cinética da reacção é lenta, em especial, quando comparada com a cinética dos óxidos de ferro. A maior limitação da utilização de  $\text{ZnO}$  prende-se com a perda de actividade devido à redução do óxido de zinco em zinco elementar volátil (Ozdemir *et al.*, 1999).

O  $\text{ZnS}$ , resultante da reacção entre o  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{ZnO}$ , pode conduzir à conversão de  $\text{COS}$  em  $\text{H}_2\text{S}$ , através da reacção de hidrogenação, sendo que o  $\text{H}_2\text{S}$  pode posteriormente reagir com o  $\text{ZnO}$  (Van Paasen *et al.*, 2006).

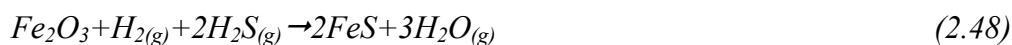
#### 2.4.6.3. Espécies de Ferro

De acordo com Ko *et al.* (2006) os óxidos de ferro são bastante eficientes na remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  da corrente gasosa. Contudo a presença de espécies como  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  pode influenciar esta eficiência, em especial, por intermédio da reacção *water gas-shift* (reacção 2.47).

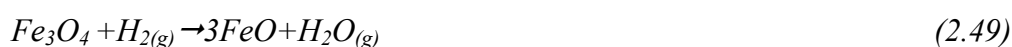


Pelo princípio de *Le Chatelier*, quando a concentração de  $\text{CO}$  aumenta, a reacção tem tendência a deslocar-se no sentido dos produtos, formando-se  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  consumindo-se  $\text{H}_2\text{O}$ . Se for considerada, como principal reacção entre o óxido de ferro e o  $\text{H}_2\text{S}$ , a reacção 2.48, então verifica-se que quanto menor for a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}$ , maior tendência há para a reacção entre o óxido de ferro e o  $\text{H}_2\text{S}$  ocorrer. Ou seja a presença de  $\text{CO}$ , favorece a remoção

de sulfureto de hidrogénio pela reacção com o óxido de ferro. Pela mesma lógica, o H<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub> têm um efeito contrário ao do CO.



No intervalo de temperatura entre 350 e 400°C inicia-se a adsorção do H<sub>2</sub>S, sendo que neste intervalo de temperatura a espécie de ferro dominante poderá ser o FeO, que poderá ser formado de acordo com a reacção 2.49 e que poderá reagir com o H<sub>2</sub>S, seguindo a reacção 2.50.



Com base na formação de FeO, será, de acordo com Ko *et al.* (2006), expectável, que a maioria das reacções entre ferro e enxofre ocorram na gama de temperaturas entre 350 e 400°C.

### 2.4.7. Influência do Carbonizado

Para Yperman *et al.* (1995) é evidente que a morfologia do carbonizado é alterada durante o tratamento térmico, resultando numa melhor acessibilidade dos agentes redutores/ou oxidantes ao enxofre, podendo ocorrer diversas reacções de formação e destruição de espécies de enxofre.

Assim, para além de todos os aspectos referidos, a formação de H<sub>2</sub>S é também afectada pela porosidade do carbonizado e pelas alterações que sofre ao longo do processo de gasificação, sendo expectável que poros mais fechados conduzam a uma menor libertação de H<sub>2</sub>S, devido à retenção no interior dos poros (Mondragon *et al.*, 1999).

A formação e libertação de H<sub>2</sub>S, é influenciada pela retenção física nos poros do material sólido que, no entanto, por si só não pode conduzir a um decréscimo da emissão de H<sub>2</sub>S, devido à possibilidade de abertura dos poros e consequente libertação do sulfureto de hidrogénio.

A título de exemplo do que foi referido, e considerando o carvão, Gryglewicz *et al.* (1996) sugerem que a incorporação de enxofre (enxofre elementar e  $\text{H}_2\text{S}$ ), produzido durante a decomposição da pirite, na parte orgânica do carvão é um possível caminho reacional durante a pirólise de carvões com elevados teores de enxofre.

Embora a retenção física seja uma realidade, de acordo com diversos autores, a retenção química é mais eficaz (Mondragon *et al.*, 1999). Dependendo das reacções, que conduzem à captura química, de factores como a quantidade de material capaz de reagir, a sua dispersão e o facto da estrutura do poro do carbonizado promover ou não tais reacções de transferência de massa.

Um trabalho bastante interessante nesta área parece ser o trabalho de Nichols *et al.* (1989) onde se pretendeu estudar, entre outros efeitos, o efeito da pressão na formação de  $\text{H}_2\text{S}$ , tendo sido concluído que o aumento de pressão na gasificação de carvão com oxigénio conduziu a uma concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  superior em 300ppm a 5 atm relativamente a 1atm, tendo-se verificado a mesma tendência para o COS, e situação oposta para o  $\text{CS}_2$  e para o  $\text{SO}_2$ . Os autores concluíram, igualmente, que o aumento de pressão conduz à diminuição da percentagem de enxofre no gás.

A explicação para este fenómeno não é clara, mas Highsmith *et al.* (1985) sugerem que durante a gasificação o enxofre é inicialmente libertado sendo posteriormente capturado pela fracção sólida. Tal facto poderá ser justificado de duas formas: ou o enxofre é retido na matriz orgânica e/ ou reage com metais como referido anteriormente.

As velocidades das reacções responsáveis pela captura do enxofre na fase sólida deverão aumentar com o aumento da pressão, sendo limitadas ou pela transferência de massa do enxofre do gás para a superfície do resíduo carbonoso, ou pela velocidade de difusão do enxofre do gás para a partícula sólida ou ainda pela velocidade de reacção entre o gás e o sólido. Segundo Nichols *et al.* (1989) o aumento de pressão deve conduzir a um aumento de todos os pontos focados anteriormente, pelo aumento da difusividade do gás e pelo aumento da velocidade de reacção, bem como pelo aumento do tempo de residência.

A pressão tem assim um duplo papel, conduzindo, por um lado, a uma maior produção de  $\text{H}_2\text{S}$  e, por outro, favorecendo as reacções responsáveis pela captura de enxofre possibilitando,

portanto, as reacções de espécies de enxofre presentes no gás com o resíduo carbonoso, nomeadamente a reacção de  $\text{H}_2\text{S}$  com a matriz orgânica do referido resíduo (Nichols *et al.*, 1989).

## 2.5. Espécies de cloro e a necessidade da sua remoção

Para Ratafalia-Brown *et al.* (2002), Furimsky *et al.* (2003) e Li *et al.* (2004) a maioria do cloro libertado com a fase gasosa, em processos de combustão, pirólise e gasificação, está sob a forma de  $\text{HCl}$ , embora seja possível detectar, também,  $\text{KCl}$  e  $\text{NaCl}$ , bem como dímeros como  $\text{K}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  (<1%) e  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{ClO}$  e  $\text{FeCl}_2$  (Furimsky *et al.*, 2003).

Björkman *et al.* (1997) verificaram que o  $\text{HCl}$  e  $\text{KCl}$  são as principais espécies de cloro libertadas durante a pirólise de biomassa a  $800^\circ\text{C}$  e destacaram o facto do fenómeno da libertação de cloro durante a pirólise não ser muito abordado na literatura existente.

A necessidade de remoção de  $\text{HCl}$  da corrente gasosa é justificada pela sua elevada corrosibilidade e reactividade, que poderá conduzir a problemas de corrosão e degradação dos equipamentos bem como à redução da eficiência na remoção de enxofre, uma vez que o cloro se poderá ligar aos agentes de dessulfurização usualmente utilizados (Krishnan *et al.*, 1994, Furimsky *et al.*, 2003 e Li *et al.*, 2004).

As consequências da presença de  $\text{HCl}$  na corrente gasosa variam com a aplicação final do gás de gasificação, que de acordo com Bakker & Perkin (1991) (*in* O'Brien *et al.*, 1992) poderá apresentar níveis de  $\text{HCl}$  (ppmv) seis vezes superiores aos da combustão devido ao menor volume de gás produzido.

De acordo com Dou *et al.* (2001), Dou *et al.* (2003) e Li *et al.* (2004) a concentração de  $\text{HCl}$  não deverá ser superior a 1 ppmv, se for pretendida a utilização do gás em células de combustível, uma vez que o cloro poderá, por um lado, reagir com o electrólito originando haletos como  $\text{LiCl}$  e  $\text{KCl}$  e por outro, conduzir à corrosão do material do cátodo (Krishnan *et al.*, 1994).



A presença de HCl pode, também, afectar o estado de oxidação do mercúrio durante os processos de pirólise e gasificação, afectando negativamente a sua remoção do gás, para além de influenciar, de acordo com Tsubouchi *et al.* (2004), o comportamento dos metais alcalinos.

Embora se entenda, facilmente, a necessidade de compreender os mecanismos que conduzem à formação de HCl, Li *et al.* (2005) destacam o facto do comportamento de cloro, presente no carvão, durante a pirólise e gasificação não ser ainda claro.

### 2.5.1. Estruturas de cloro nos combustíveis

A forma sob a qual o cloro pode ser encontrado no carvão é ainda objecto de discussão, em especial devido ao facto de diferentes autores utilizarem diferentes técnicas de análise (Li *et al.*, 2005 e Yudovich *et al.*, 2006). Autores como Huggins *et al.* (1995), Li *et al.* (2004), Takeda *et al.* (2005) e Yudovich *et al.* (2006) referem que o cloro pode ser encontrado nas seguintes formas: como cristais inorgânicos (NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>) ligado a silicatos, carbonatos e sulfuretos, como compostos organoclorados ou como aniões em solução na humidade do carvão.

Para Furimsky *et al.* (2003) o cloro no carvão pode ser encontrado quer na forma orgânica, que inclui fundamentalmente iões de cloro fracamente ligados à estrutura orgânica, quer na forma inorgânica, como cloretos metálicos (KCl, NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>) e minerais contendo cloro, como a cloropatite.

Bryers (*in* Sawa *et al.*, 1989) classificaram o cloro presente no carvão como matéria mineral, que pode ser, ou não, inerente ao carvão. Os primeiros investigadores estavam divididos quanto às possíveis formas do cloro no carvão. Era aceite o facto do cloro existir como sal no carvão e discutido o facto de haver uma associação significativa de material orgânico ao carvão. Mais recentemente tem-se debatido o facto do cloro estar associado ao carvão sob a forma de iões, ligados ionicamente ao material orgânico (Sawa *et al.*, 1989).

Shao *et al.* (1994), Huggins *et al.* (1995) e Spears (2006) parecem, na realidade, atribuir grande importância ao facto do cloro (em carvões betuminosos) estar sob a forma de aniões, na humidade, ligados à superfície de microporos através de complexos orgânicos iónicos.

Comparando diversos carvões, Huggins *et al.* (1995) verificaram que compostos organoclorados não estão presentes em quantidades apreciáveis, e que à excepção de alguns carvões betuminosos com elevado teor em cloro, cloretos inorgânicos e outros compostos inorgânicos de cloro também não estão presentes no carvão. Nesta lógica, e de acordo com Huggins *et al.* (1995) e Björkman *et al.* (1997), a presença de cloro na forma cristalina (NaCl) é o resultado da precipitação, devido à perda de humidade, ocorrida durante o tratamento das amostras antes da análise.

È defendido por Huggins *et al.* (1995) e Spears (2005) que o cloro presente na humidade, não se encontra numa simples solução, mas sim em interacção entre o complexo cloro-humidade e a matriz do carvão. Neste sentido, Shao *et al.* (1994) estabeleceram uma relação entre o cloro e o azoto, ao verificarem semelhanças nos perfis da libertação de HCl e NH<sub>3</sub> aquando da pirólise de carvão, tendo sugerido que o cloro no carvão pode estar associado ao azoto, provavelmente, ligado aos sítios de azoto básicos nas paredes internas dos microporos, embora resultados de Björkman *et al.* (1997) contrariem esta teoria.

Dependendo da concentração relativa de grupos orgânicos polares carregados positivamente na interface superfície/humidade e dos aniões de cloro em solução, alguns ou todos os aniões estarão ligados à superfície dos poros via ligação iónica a esses grupos polares, sendo os sítios mais prováveis de ligação os grupos de azoto que podem formar espécies quaternárias azotadas de acordo com a reacção 2.51.



O anião formará, então, uma ligação iónica com a amina quaternária formando um complexo hidroclorado (Huggins *et al.*, 1995).

Quando existe uma grande quantidade de aniões de cloro, as aminas quaternárias poderão não ser suficientes para ligar todo o cloro presente, nestas situações, Huggins *et al.* (1995) propõem um mecanismo alternativo que será a ligação dos aniões a catiões alcalinos ou outros (metálicos), que estão ligados ao carvão por carboxiliatos, fenolatos, ou outros grupos funcionais de oxigénio carregados negativamente (Figura 2.2).

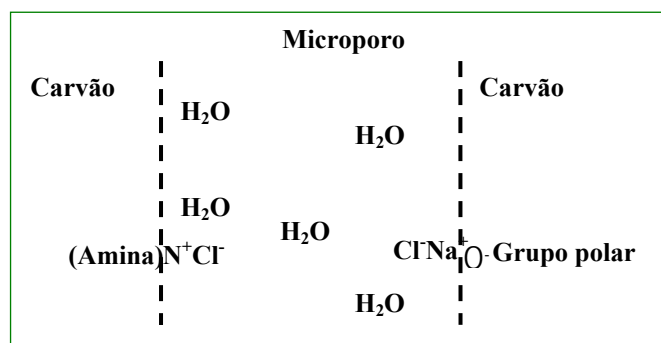


Figura 2.2: Ligação do cloro à estrutura do carvão [Huggins *et al.*, 1995].

Embora a discussão relativamente à forma de cloro no carvão permaneça, Guo *et al.* (2004), classificaram o cloro em duas categorias:

- i. **Fracção inorgânica:** ou fracção mineral, que pode incluir cloretos inorgânicos como NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> e, em algumas circunstâncias, cloretos de magnésio e de ferro (como MgCl<sub>2</sub> e FeCl<sub>3</sub>), ou pode incluir espécies como Na<sub>8</sub>(AlSiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, alguns sulfatos e carbonatos, bem como matéria amorfa. O cloro inorgânico pode ainda ser encontrado na forma de catiões,
- ii. **Fracção orgânica:** que de uma forma genérica pode englobar iões cloreto ligados ionicamente à estrutura do carvão (ligação fraca) e formas ligadas covalentemente.

Autores como Yudovich *et al.* (2006) sugerem a existência de dois tipos de cloro orgânico, que frequentemente representa a maioria do cloro no carvão. O primeiro engloba estruturas orgânicas insolúveis em que o cloro está associado, através de ligações covalentes, à estrutura orgânica (minoritário), o segundo engloba cloro total ou parcialmente solúvel em água na superfície do poro do material orgânico do carvão.

A forma sob a qual se encontra o cloro no combustível condiciona a temperatura à qual é formado o HCl durante a combustão, Guo *et al.* (2001) e Wey *et al.* (2008) sugerem que o cloro de origem orgânica é convertido em cloreto de hidrogénio a temperaturas mais baixas do que o cloro inorgânico.

### 2.5.2. Formação de algumas espécies de cloro

Segundo Li *et al.* (2005) não é apenas a forma sob a qual o cloro pode ser encontrado nos combustíveis que permanece por esclarecer, também o comportamento da volatilização do cloro, durante a pirólise e gasificação é objecto de especulações.

Um aspecto importante que condiciona a formação de HCl é a forma como o cloro se encontra nos combustíveis. Autores como Wey *et al.* (2008) verificaram que o cloro orgânico favorece a formação de HCl, em comparação com o cloro inorgânico (50 a 2000 ppmv de HCl *versus* 10 a 50 ppmv de HCl). Esta relação poderá estar relacionada com o facto dos cloretos orgânicos cederem mais iões de cloro do que os compostos inorgânicos, aumentando-se assim o potencial da formação de HCl.

Também Li *et al.* (2005) indicam que as formas de cloro orgânico são as maiores “fontes” de HCl, em especial a baixas temperaturas uma vez que à medida que a temperatura aumenta as formas inorgânicas começam a vaporizar, contribuindo para a formação de HCl. Para o caso concreto dos C.D.R., Uchida *et al.* (*in* Partanen, 2004) verificaram, durante a incineração, que o cloreto de hidrogénio emitido deriva, fundamentalmente, da decomposição de cloretos orgânicos presentes no combustível.

De acordo com Wey *et al.* (2008) a menor formação de HCl a partir de espécies inorgânicas, como NaCl, em comparação com espécies orgânicas pode ser explicada por: 1) energia de ligação (iónica) superior à energia de ligação de espécies orgânicas e 2) o Na pode reagir com a sílica ou impurezas da areia do leito gerando misturas eutéticas com baixo ponto de fusão afectando a eficiência do processo.

Apesar de ainda não se terem realizado determinações precisas, estima-se que a concentração de HCl na corrente gasosa resultante da gasificação de carvão varie, tipicamente, entre 1 e 500ppm, parecendo certo que depende, fundamentalmente, da temperatura, do tipo de gasificador e do teor de cloro do combustível (Krishnan *et al.*, 1994).

A formação de cloreto de hidrogénio requer, para além do cloro, uma fonte de hidrogénio (Guo *et al.*, 2004). A formação e decomposição de hidrocarbonetos, água, aminas, piridinas,

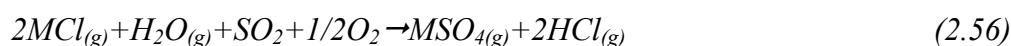
bem como outros doadores de hidrogénio como  $H_2S$  e matéria volátil, fornece ao sistema uma grande quantidade de hidrogénio como radical livre ou como ião que pode ser utilizado para a formação de  $HCl$  (Shao *et al.*, 1994).

De acordo com O'Brien *et al.* (1992) os cloretos alcalinos (sódio, potássio, etc.), presentes quer em forma de sal sólido ou de iões dissolvidos, reagem com o hidrogénio durante o primeiro passo da deslvolatilização no processo de gasificação. Assim, a libertação de cloro pode seguir duas linhas diferentes: 1) é libertado através da reacção entre a matriz do carvão e o gás de pirólise ou 2) é retido nos alcatrões produzidos durante reacções de condensação secundárias.

Os cloretos retidos nos hidrocarbonetos serão libertados durante um estágio posterior das reacções de gasificação, provavelmente na forma de  $HCl$  gasoso, uma vez que a atmosfera reaccional é rica em hidrogénio resultante, por exemplo, da reacção entre vapor e carbono.

O tipo de carvão poderá ter um papel importante na libertação de  $HCl$ . Autores como Takeda *et al.* (2005) e Li *et al.* (2005) estudaram a libertação de  $HCl$  durante a gasificação de vários carvões em atmosfera de  $CO_2$ , verificando que a libertação de  $HCl$  varia com o tipo de carvão, justificando tal facto com a reactividade do próprio carvão e com a conversão de carbono.

De seguida apresentam-se algumas reacções (2.52 a 2.56), consideradas importantes na formação de  $HCl$ , em que  $R$  e  $R'$  representam grupos funcionais alifáticos e aromáticos na matriz do carvão e  $M$  representa metais alcalinos e alcalino-terrosos (Li *et al.*, 2005).



### Efeito dos parâmetros operacionais

A formação de  $HCl$ , tal como a formação de  $H_2S$ , é bastante dependente dos parâmetros operacionais utilizados durante o processo de gasificação.

Um desses parâmetros é sem duvida alguma a temperatura do processo, existindo alguns trabalhos sobre a temática que interessará destacar.

Shao *et al.* (1994) verificaram que, durante a pirólise de carvão com 0,42% de cloro, a libertação de HCl ocorre fundamentalmente no intervalo de 250 a 700°C, atingindo um máximo próximo dos 440°C, ou seja próximo da temperatura à qual ocorre o máximo da desvolatilização, relacionando assim a formação de HCl com a perda de voláteis e com os doadores de hidrogénio já mencionados.

Li *et al.* (2005) que sugerem o aumento da volatilidade do cloro com a temperatura, referem que para temperaturas inferiores a 600°C o tipo de cloro presente no carvão e o seu modo de ocorrência, desempenham um papel fundamental.

Também Björkman *et al.* (1997) constataram que os combustíveis à base de biomassa perdem cerca de 20-50% do cloro total a 400°C, o que está de acordo com os dados apresentados por Shao *et al.* (1994). Traçando a evolução da volatilização de cloro com o aumento de temperatura, Björkman *et al.* (1997) mencionam o facto de a 200°C praticamente todo o cloro original ser encontrado na fase sólida, significando que não é libertado com a secagem do combustível. No intervalo entre 400 e 700°C não se verificam grandes alterações em termos dos teores de cloro, no entanto acima de 700°C o teor de cloro libertado aumenta com a temperatura, para a generalidade dos combustíveis estudados. Para temperaturas superiores a 900°C entre 30 a 60% do cloro total fica retido no carbonizado.

A alteração de condições de pirólise para gasificação não conduziu a comportamentos diferentes na libertação de cloro, com a excepção da presença de CO<sub>2</sub> que parece favorecer a libertação de cloro a temperaturas elevadas. Por outro lado, de acordo com Björkman *et al.* (1997), parece não existir relação directa entre a emissão de HCl e a pressão do sistema.

Autores como Li *et al.* (2005) e Takeda *et al.* (2005) referem que a volatilidade do Cl é dependente da temperatura e não da atmosfera, ao contrário de outros halogéneos como o F, verificando-se, de acordo com Li *et al.* (2005), um aumento da volatilidade do cloro acima de 700°C.

De acordo com Ğlu *et al.* (2000) e Van Paasen *et al.* (2006) o aumento de temperatura favorece a libertação de cloro, tendo verificado estes últimos, um aumento da concentração de HCl com o aumento da temperatura, durante a gasificação de biomassa.

Wey *et al.* (2008) verificaram o mesmo comportamento durante a combustão, independentemente do tipo de cloro. Tal observação deverá estar associada ao facto das baixas temperaturas estarem associadas à quebra das ligações alifáticas C-Cl, enquanto as altas temperaturas estão associadas às quebras de estruturas alifáticas e aromáticas. Tendo por base o facto da libertação de cloro dos combustíveis ser sensível à temperatura, poderá afirmar-se que o processo é controlado pela reacção química (Ğlu *et al.*, 2000).

As interacções entre voláteis e carbonizado resultam numa recombinação de Cl com o carbonizado reduzindo assim a libertação de Cl como HCl. Como resultado, é possível que se verifique um aumento da retenção de Cl no carbonizado com o aumento da temperatura, durante a pirólise, desde 500 a 600°C (Quyn *et al.*, 2003).

O trabalho de Kuramochi *et al.* (2005) fornece algumas indicações relativamente ao efeito da temperatura na concentração de HCl, aquando da gasificação de diferentes combustíveis, tendo sido registadas variações de concentração entre 0,1 e 800 ppmv. De facto, a primeira conclusão resultante da análise do trabalho dos autores é que a concentração de cloro é bastante dependente da temperatura, podendo mesmo apresentar, para o mesmo combustível comportamentos bastante diversificados (consoante a temperatura).

A título de exemplo do que foi referido no parágrafo anterior destaca-se o facto do aumento de temperatura entre 400 e 700°C ter conduzido a um aumento de HCl, aquando da gasificação de madeira de demolição, tendo-se registado um decréscimo da concentração de HCl para temperaturas superiores a 700°C até 1200°C, nunca se atingindo, no entanto, valores tão reduzidos como a 400°C.

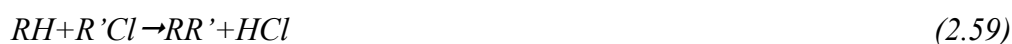
A altas temperaturas, quanto maior for a concentração de cloretos alcalinos, menor é a emissão de HCl. Assim, a emissão de HCl é determinada pela quantidade de cloretos alcalinos produzidos. Para conseguir uma redução da emissão de HCl, o cloro do combustível deverá ser transformado, por exemplo, em KCl sólido a baixas temperaturas e em cloretos alcalinos gasosos como KCl e NaCl a altas temperaturas (Kuramochi *et al.*, 2005).

Para além da temperatura outro parâmetro que poderá ter alguma influência na formação de HCl e na especiação de cloro é a atmosfera do sistema. De facto, autores como Furnisky *et al.* (2003) verificaram que o aumento da razão ar/carvão de 1,0 para 1,1 teve um efeito significativo na distribuição de espécies de cloro na fase vapor, tendo-se verificado um aumento de HCl acompanhado de um decréscimo de KCl e NaCl (também nas cinzas).

Kuramochi *et al.* (2005) e Wei *et al.* (2005) salientam que o incremento de ar, em especial a temperaturas elevadas (acima de 830°C), conduz à libertação de HCl<sub>(g)</sub>, KOH<sub>(g)</sub>, NaOH<sub>(g)</sub> em detrimento da emissão de KCl<sub>(g)</sub>, NaCl<sub>(g)</sub>, K<sub>(g)</sub> e Na<sub>(g)</sub>. Tal facto, pode ser justificado pelas maiores quantidades de água introduzidas no sistema, na forma de humidade do ar, conduzindo à reacção de H<sub>2</sub>O com cloretos de metais alcalinos, tais como o KCl<sub>(g)</sub>, e à reacção de radicais OH<sup>-</sup> com metais alcalinos (reacções 2.57 e 2.58).



De acordo com Ğlu *et al.* (2000) a reacção de vapor com carvão, no intervalo entre 350 e 500°C promove a formação de HCl (reacção 2.53). De igual forma a estas temperaturas está favorecida a libertação de cloro, do sólido, por reacção com hidrocarbonetos (reacção 2.59).



A libertação do Cl do carvão, numa atmosfera de vapor, acontece pela substituição do cloro por grupos OH<sup>-</sup> e possivelmente por iões H<sup>+</sup> provenientes da molécula de água (Ğlu *et al.*, 2000). O efeito do vapor poderá ser explicado pelos seguintes fenómenos, de acordo com Ğlu *et al.* (2000) 1) o vapor de água causa um aumento considerável no volume do poro e na área específica do sólido, e mais importante torna o cloro mais acessível, 2) o vapor induz a reacção de substituição do cloro do carvão pelo grupo OH<sup>-</sup>, como apresentado na reacção 2.53 e 3) é provável que a água desempenhe um papel catalítico.



### 2.5.3. Efeito do material mineral na formação de HCl

Para além de aspectos de natureza operacional, a matéria mineral parece desempenhar, igualmente, um papel bastante importante quer na formação quer na captura de HCl. Neste sentido Sawa *et al.* (1989) propõem três possíveis mecanismos de formação de HCl influenciados pela presença de matéria mineral: 1) as partículas de carbonizado associam-se à superfície do metal e libertam HCl gasoso, 2) os haletos inorgânicos condensam nas superfícies reagindo e formando HCl ou 3) o HCl é produzido directamente durante a combustão e/ou gasificação e condensa na superfície dos metais.

De facto, autores como O'Brien *et al.* (1992) destacam o facto do HCl poder reagir com óxidos metálicos (zinco e ferro) formando, assim, cloretos metálicos de baixo ponto de fusão e mais reactivos do que os óxidos que os originaram, referindo ainda a possibilidade de encontrar espécies como NaCl e NH<sub>4</sub>Cl (na presença de NH<sub>3</sub>), bem como CaCl<sub>2</sub> e KCl, caso haja disponibilidade destes elementos.

Muito embora, haja uma relação entre o teor de cloro no combustível e no gás produzido (sob a forma de HCl) esta não é, de acordo com Kuramochi *et al.* (2005), uma relação linear, contribuindo para tal, e entre outros factores, a presença de metais que, formando compostos mais estáveis com o cloro, do que o HCl, condicionam a formação e libertação de cloreto de hidrogénio. Não se trata apenas de uma influência directa, mas também indirecta, ou seja para além da relação entre os metais e o cloro, a relação entre diferentes metais desempenha igualmente um papel importante na libertação de cloro, na forma de HCl, ao afectar a disponibilidade destes para se ligarem ao cloro.

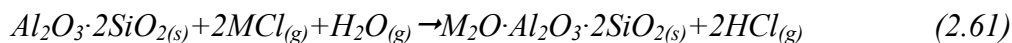
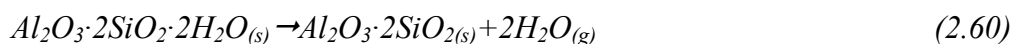
Como exemplo do que foi mencionado no parágrafo anterior destaca-se o trabalho de Aho (2001) e de Kuramochi *et al.* (2005) que durante a gasificação de diversos combustíveis, entre 550 e 605°C, verificaram uma influência bastante significativa de Si e Al na formação de HCl.

Estes autores constataram que, para combustíveis com Al e Si, os principais produtos de potássio formados, para além de KCl, são o K<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> e o KAlSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Contudo na ausência de Al, as principais espécies de potássio presentes são o K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e o K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, mais estáveis do que

KCl. A formação destas espécies resulta em menor quantidade de potássio disponível para se ligar ao Cl resultando num aumento da concentração desta espécie, mesmo a baixas temperaturas. Ou seja, os autores verificaram que a razão K/Si, na ausência de Al, tem um papel determinante na formação de HCl.

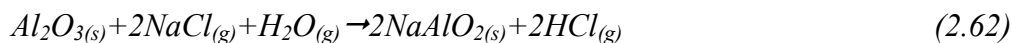
Por outro lado, Wei *et al.* (2002) e Kuramochi *et al.* (2005) observaram que a presença de Al irá potenciar a formação de  $\text{KAlSiO}_4$  e  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ , verificando que nas situações em que há maior formação de  $\text{KAlSiO}_4$ , há uma redução da produção de HCl. A formação de  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ , por outro lado, não tem o mesmo efeito, uma vez que é um composto mais estável do que o  $\text{KAlSiO}_4$ .

Também Coda *et al.* (2001) e Wei *et al.* (2002), verificaram o papel mais ou menos directo do Al na formação de HCl, pela sua reacção com diversos elementos metálicos como Si, K, Na, Ca e Mg, sendo um bom exemplo desta influência o facto da presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$  conduzir a uma maior libertação de HCl para a corrente gasosa, uma vez que os metais alcalinos se combinam com aluminosilicatos existentes na cinza (reacção 2.60 e 2.61).



Em que  $\text{M}=\text{Na}$  ou  $\text{K}$

Outro exemplo para o efeito do Al na formação de HCl, poderá ser observado na reacção 2.62, em que  $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$  se liga a metais alcalinos, como o Na, libertando HCl, através de mecanismos que não incluem silicatos (Coda *et al.*, 2001).



Um aspecto importante, relacionado com o Al, é o facto de que num combustível com elevados teores em Ca ou Mg e um teor relativamente baixo de Al, a maioria de Al se irá combinar com o cálcio e o magnésio originando  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , entre outros, significando que poucos metais alcalinos se poderão combinar com aluminosilicatos nas cinzas, resultando na formação de cloretos alcalinos, como  $\text{KCl}_{(s)}$  e  $\text{NaCl}_{(s)}$ , passíveis de serem capturados durante o arrefecimento (Wei *et al.*, 2002).

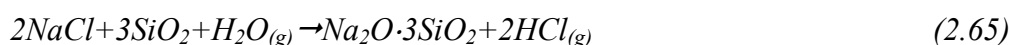
Para além do alumínio, também o silício poderá desempenhar um papel importante na formação de HCl, como aliás, já foi referido.

A reacção de KCl, presente na biomassa, e o vapor proveniente da biomassa, poderia de algum modo justificar a formação de HCl, no entanto, de acordo com Björkman *et al.* (1997) os cálculos de equilíbrio não parecem atribuir grande importância a tal reacção. Contudo a presença de um óxido ácido como SiO<sub>2</sub> poderá promover tal reacção, devido à formação de silicatos (reacção 2.63).



De acordo com os cálculos termodinâmicos dos autores referidos, esta reacção parece ser importante já a 400°C, sendo que o aumento da temperatura e do vapor conduz a um aumento de cloreto de hidrogénio e de silicatos de potássio. Também com base na termodinâmica, Kosminski *et al.* (2006<sup>b</sup>) verificaram que em gasificação de carvão contendo sílica e cloreto de sódio com vapor, em condições de equilíbrio, o sódio sofre uma, quase, total transformação em dissilicato de sódio líquido.

De facto, para a gama de temperaturas normalmente utilizadas em leito fluidizado, a reacção entre a sílica e compostos como NaCl não deverá ocorrer na ausência de vapor, de acordo com Kosminski *et al.* (2006<sup>b</sup>), uma vez que estas reacções necessitam de hidrogénio (reacções 2.64 a 2.66).



A presença de Si e Al, no combustível, tem portanto uma influência significativa, embora indirecta na formação e libertação de HCl na corrente gasosa, desempenhando igualmente um papel importante na concentração de espécies alcalinas nos condensados, verificando-se uma relação directamente proporcional entre os teores de Si e Al no combustível e a concentração de espécies alcalinas nos condensados usualmente na forma de K<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub> (Wei *et al.*, 2002) (devido a reacções químicas que resultam na formação de material novo ou pela adsorção física dos metais alcalinos (Dayton *et al.*, 1999)).

### 2.5.4. Formação de HCl: Metais alcalinos

Quando é referida a emissão de cloro, geralmente é sugerida uma relação com os metais alcalinos e muito embora se verifiquem transformações importantes em resultado destas interações, quer na fase vapor quer nas cinzas, a natureza das espécies de cloro e de metais alcalinos envolvidas é ainda, de acordo com Furimsky *et al.* 2003, desconhecida sabendo-se, contudo, que a influência destes elementos na formação de HCl é, além de outros aspectos, afectada pela presença de outros metais como Si, Al, Ca, Mg e S, como aliás já foi referido (Wei *et al.*, 2002).

De facto, praticamente todo o cloro dos combustíveis é libertado nos passos iniciais do processo térmico, podendo combinar-se, posteriormente, com estes metais originando cloretos alcalinos, resultando numa redução da concentração de HCl no gás, não sendo possível, no entanto, isolar o efeito de um metal, uma vez que estes elementos podem interagir entre si.

As interações entre cloro e metais alcalinos são tão importantes que em várias situações a volatilização dos metais alcalinos, é mais dependente da disponibilidade de cloro, do que, propriamente, da concentração destes metais (Björkman *et al.*, 1997, Baxter *et al.*, 1998).

Os metais alcalinos, em especial o potássio, desempenham, de facto, um papel fundamental na formação e emissão de HCl, sendo aliás  $\text{KCl}_{(g)}$  umas das espécies alcalinas mais estáveis em fase gasosa a temperaturas elevadas (Björkman *et al.*, 1997). Na gasificação de biomassa, bem como na combustão, o cloro e o potássio reagem originando  $\text{HCl}_{(g)}$ ,  $\text{KCl}_{(g)}$ ,  $\text{KCl}_{2(g)}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_{4(g)}$ ,  $\text{KOH}_{(g)}$  e  $\text{K}_{(g)}$ . O restante potássio é retido nas cinzas formando silicatos, aluminosilicatos (Steenari *et al.*, 1998) ou sulfatos, sendo que durante o processo de arrefecimento, o potássio pode condensar nas cinzas volantes sob a forma de  $\text{KCl}_{(s)}$  ou  $\text{K}_2\text{SO}_{4(s)}$  (Wei *et al.*, 2005). O efeito que o sódio tem na formação e libertação de HCl é, segundo Borgianni *et al.* (2002), idêntico ao de outros metais alcalinos como por exemplo o potássio.

Também, Wei *et al.* (2002) corroboram as observações de Borgianni *et al.* (2002), referindo que o sódio na corrente gasosa pode ser encontrado maioritariamente na forma de  $\text{NaCl}_{(g)}$  e  $\text{NaOH}_{(g)}$  e nos sólidos, principalmente na forma de  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_{2(s)}$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MgO} \cdot 6\text{SiO}_{2(s)}$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_{2(s)}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_{4(s,2)}$ ,  $\text{Na}_3(\text{PO}_4)_{(s)}$  e  $\text{NaCl}_{(s)}$ .

Já no que diz respeito ao potássio, Wei *et al.* (2002) verificaram que pode ser encontrado na fase gasosa, na forma de  $\text{KCl}_{(g)}$  e  $\text{KOH}_{(g)}$ , e na fracção sólida (cinzas) sob a forma de  $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2_{(s)}$ ,  $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_{(s)}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4_{(s,s2)}$ ,  $\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2_{(liq, s2)}$  e  $\text{KCl}_{(s)}$ .

A interacção entre metais alcalinos e outros é uma possibilidade, influenciando a libertação de HCl, como já foi referido. Dayton *et al.* (1999) ao realizarem ensaios de combustão e co-combustão de carvões e biomassas, verificaram que nos testes de combustão com combustíveis com maior teor de cloro foi formada maior quantidade de HCl, enquanto a combustão de combustíveis com maiores teores de potássio originou maior concentração de KCl, não verificando a mesma linearidade nos ensaios de co-combustão.

A explicação dos autores para tal fenómeno relaciona-se com a possibilidade de se formarem espécies como  $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$  cuja formação se traduz numa redução de disponibilidade do potássio em se ligar ao cloro e num consequente aumento de HCl.

Um outro bom exemplo de interacção entre os metais e o seu efeito na formação de HCl foi apresentado por Furnisky *et al.* (2003). Os autores verificaram que a adição de calcário reduziu a quantidade de aluminossilicatos de sódio e potássio, cujo teor é dependente da quantidade de cloro disponível, verificando-se um aumento da retenção de Cl nas cinzas através da formação de KCl e NaCl, mas também algum  $\text{CaCl}_2$  (em menores quantidades).

O facto da adição de calcário conduzir à formação de pequenas quantidades de  $\text{CaCl}_2$  sugere uma conversão desta espécie em, por exemplo, KCl e NaCl, pela reacção 2.67 (termodinamicamente favorável).



Outro exemplo da interacção de diferentes metais é a possibilidade de reacção entre o potássio (ou outros metais alcalinos) e o enxofre promovendo a libertação de HCl. Uma dessas interacções é conhecida como sulfatação (reacção 2.68), em que o KCl pode reagir com  $\text{SO}_2$  ou  $\text{SO}_3$  originando  $\text{K}_2\text{SO}_4$  e HCl, sendo uma condição necessária a existência de oxigénio no sistema. Se estiver presente água, o HCl pode ser o produto gasoso, caso contrário é formado  $\text{Cl}_2$  (Hansen *et al.*, 2000 e Coda *et al.*, 2001).



As reacções entre HCl e compostos de Ca e Na têm vindo a ser investigadas, por diversos autores. Contudo, de acordo com Dou *et al.* (1996), poucos dados cinéticos têm sido obtidos para gases combustíveis provenientes de C.C.G.I., em particular parâmetros cinéticos necessários à modelação de reacções entre HCl e Na (que não estão disponíveis na literatura).

No Quadro 2.10 apresenta-se um conjunto de reacções envolvidas na formação de HCl, de acordo com Furimsky *et al.* (2003), em que Me representa K ou Na.

Quadro 2.6: Reacções de formação de HCl [Furimsky *et al.*, 2003].

Nº	Reacção	Temperatura, (K)		
		1000	1100	1200
		$\Delta G$	$\Delta G$	$\Delta G$
		(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
1	$MeCl + H_2O \rightleftharpoons HCl + MeOH$	+11,2	+13,7	+16,2
		-2,1	-1,8	-0,9
2	$2MeCl + SO_2 + H_2O + 0,5O_2 \rightleftharpoons Me_2SO_4 + 2HCl$	-51,4	-44,9	-35,9
		-89,8	-84,1	-78,9
3	$CaO + SO_2 + 0,5O_2 \rightleftharpoons CaSO_4$	-53,2	-46,9	-40,7
		-53,2	-46,9	-40,7
4	$2MeCl + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Me_2CO_3 + 2HCl$	-3,9	+4,9	+15,6
		-32,0	-22,2	-20,1
5	$SO_2 + Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons SO_3 + 2HCl$	-4,0	-2,8	-1,9
		-4,0	-2,8	-1,9
6	$CaCl_2 + SO_2 + H_2O + 0,5O_2 \rightleftharpoons CaSO_4 + 2HCl$	-25,9	-21,1	-15,4
		-25,9	-21,1	-15,4
7	$2MeCl + H_2O + SiO_2 \rightleftharpoons Me_2O \cdot SiO_2 + 2HCl$	-10,0	-6,1	-2,0
		-22,3	-23,0	-23,8

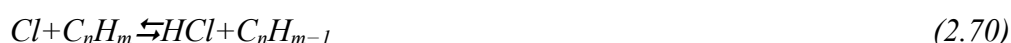
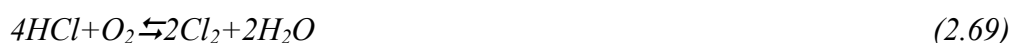
A reacção 1 é a menos favorável, particularmente para o caso do NaCl e CaCl<sub>2</sub> (não apresentado), mas a sua importância aumenta para temperaturas mais reduzidas, enquanto a reacção parece poder desempenhar um papel importante na libertação de HCl, tornando-se mais favorável com a diminuição da temperatura.

A energia livre de formação associada à reacção 6, sugere que esta pode ter um papel importante na formação de HCl quando o  $\text{CaCl}_2$  está presente no carvão, tornando-se mais favorável com o decréscimo de temperatura (Furimsky *et al.*, 2003).

A reacção 7 envolve a participação de material mineral na libertação do HCl. Uma reacção similar envolvendo o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é muito menos favorável do que uma envolvendo o  $\text{SiO}_2$ , contudo se Al estiver na forma de  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  a sua reacção com espécies cloradas é favorável.

Estas reacções podem ser um contributo importante para a formação de HCl na ausência de calcário. Contudo, podem ter um efeito negligenciável na sua presença devido à possibilidade de formação de silicatos de cálcio, aluminosilicatos e sílica-aluminatos. Até um certo ponto, o aumento do teor em KCl e NaCl nas cinzas com o aumento de Ca/S pode igualmente ser atribuído à perda de  $\text{SiO}_2$ , pela reacção 3. Tal facto é suportado pelo aumento da libertação de KCl e NaCl com o aumento da razão de Ca/S, ou seja a disponibilidade de  $\text{SiO}_2$  para a reacção 7 deverá diminuir com o aumento da razão Ca/S (Furimsky *et al.*, 2003).

Embora seja muito pouco provável a existência de  $\text{Cl}_2$  no gás, em especial num gás de gasificação, não é de excluir, totalmente, a sua presença, até porque esta espécie pode ser gerada através da reacção de Deacon (2.69), que é favorecida para temperaturas inferiores a  $727^\circ\text{C}$  e para concentrações de HCl, no gás, inferiores a 1000ppm. Neste sentido é possível considerar a reacção 5 como a principal responsável pelo seu consumo.



Outro aspecto que não pode deixar de ser considerado é a presença de radicais de cloro presentes na fase gasosa, que poderão reagir com hidrogénio orgânico, formando HCl (reacção 2.70).

### 2.5.5. Efeito catalítico

Tem-se verificado que a presença de compostos de cálcio nos C.D.R. pode conduzir a uma minimização das emissões de HCl. No entanto, de acordo com aspectos de natureza termodinâmica, não é previsível que estes compostos reduzam a concentração de HCl a um nível baixo.

Com o estudo das cinzas volantes depositadas durante a combustão de carvão em caldeiras, tem sido verificado que os cloretos no gás tendem a reagir com óxidos metálicos como os óxidos férricos e de zinco, formando cloretos metálicos mais activos e com pontos de fusão mais baixos relativamente aos óxidos (Gupta *et al.*, 2000).

Dois tipos de materiais têm sido bastante referenciados como sendo os mais eficientes na remoção de HCl: o carbonato de sódio e o óxido de cálcio. A eficiência do óxido de cálcio é bastante influenciada pela presença de CO<sub>2</sub>, em especial se estiver presente em elevadas concentrações, por seu turno o *scrubbing*<sup>3</sup> com carbonato de sódio, a temperaturas na ordem de 400 a 500°C, permite a redução da concentração de HCl até 1 ppmv (Van Paasen *et al.*, 2006).

Considerando os metais e o seu potencial para remover o cloro da corrente gasosa, O'Brien *et al.* (1992) indicam que os óxidos metálicos não têm, provavelmente, capacidade para remover HCl até que fiquem quantidades na ordem dos ppb no gás, devido a termodinâmica desfavorável. Por contraponto, os carbonatos alcalinos são as únicas espécies capazes de reduzir significativamente a concentração de HCl no gás.

De seguida será dado destaque ao papel de espécies de cálcio, sódio e zinco na remoção de HCl da corrente gasosa, por serem aquelas que, de acordo com vários autores referenciados adiante, apresentam melhores resultados.

---

<sup>3</sup> *Scrubbing* poderá ser traduzido como lavagem ou remoção, contudo à semelhança de outras situações opta-se pela terminologia inglesa



### 2.5.5.1. Espécies de cálcio

Embora seja comum a utilização de materiais à base de cálcio, a informação disponível sobre a cinética, o mecanismo de controlo e os produtos de reacção Ca/HCl é, de acordo com Gullett *et al.* (1992), insuficiente. Também, de acordo com os mesmos autores, os resultados que têm sido apresentados em termos dos possíveis produtos, das eficiências bem como da influência de espécies como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e SO<sub>2</sub> têm sido contraditórios.

De acordo com autores como Wey *et al.* (2008), em sistemas de combustão a eficiência da remoção de HCl por CaO pode atingir 60% a 800°C, embora a formação de H<sub>2</sub>O, em resultado desta reacção possa originar iões hidrogénio que poderão reagir com cloro formando HCl. Os autores destacam ainda que o CaO tem maior afinidade para o HCl do que para outras espécies como H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, COS, HF, o que a torna a espécie de cálcio mais eficaz na remoção de HCl da corrente gasosa.

De facto, independentemente da espécie de cálcio considerada, o CaO parece ser a espécie que reage com o HCl. O Ca(OH)<sub>2</sub> perde o grupo H<sub>2</sub>O, a 400°C, pela reacção 2.71 e o CaCO<sub>3</sub>, a temperaturas superiores a 650°C, sofre calcinação (se a pressão parcial de CO<sub>2</sub> for inferior à pressão de equilíbrio) originando igualmente CaO, pela reacção 2.72, que é mais poroso (Gullett *et al.*, 1992).



O CaO irá, ao reagir com o HCl, produzir cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>) pela reacção 2.73 (Gullett *et al.*, 1992). Esta reacção é considerada irreversível quando o HCl está em equilíbrio com o CaCl<sub>2</sub> a 350°C, sendo limitada a 782°C, pois esta é a temperatura de fusão do CaCl<sub>2</sub> (Coda *et al.*, 2001).



Matsukata *et al.*, (in Partanen, 2004) calcularam as concentrações de equilíbrio para a reacção 2.73 e verificaram que a eficiência de remoção de HCl aumenta com a temperatura e com a concentração de HCl (Gullett *et al.*, 1992). Contudo, Coda *et al.* (2001), devido a possíveis

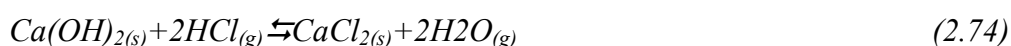
problemas de sinterização, referem que a temperatura ideal será 600°C, salientando ainda o facto do controlo das emissões através do uso de calcário ser termodinamicamente limitado, quando existem grandes teores de água na corrente gasosa.

Também, Weinell *et al.* (1992) concluíram que a melhor temperatura de operação se situa entre 500 e 600°C, uma vez que, por exemplo, a temperaturas superiores a 750°C é formada uma fase líquida de CaCl<sub>2</sub> saturada com CaO, muito embora os mesmos autores salientem o papel do equilíbrio químico gás:sólido, para temperaturas superiores a 500°C na capacidade de adsorção pelo CaO.

Li *et al.* (2004) referem que a remoção de HCl por Ca(OH)<sub>2</sub> parece atingir um máximo entre 500 e 600°C. A explicação para tal facto pode residir numa de duas explicações: 1) as “impurezas” como água e CO<sub>2</sub> são libertadas à medida que o mineral é aquecido, causando um aumento na velocidade de reacção devido à criação de microporos, para além do facto do aumento de temperatura aumentar a difusão do gás e 2) alteração na forma e tamanho do cristal, estrutura do poro, área de superfície e falhas formadas na estrutura cristalina devido à movimentação de iões a elevada temperatura conduzirem a uma maior reactividade dos constituintes do sorvente.

Para além da temperatura, autores como Gullett *et al.* (1992), têm estudado o papel de outros parâmetros na captura de HCl por CaO, como a quantidade de oxigénio, que de acordo com os autores referidos não tem influência na velocidade de reacção (para uma temperatura de 350°C, tempo de reacção entre 0-5s e uma concentração de HCl de 5000ppm).

Embora a decomposição do carbonato de cálcio e do hidróxido em CaO seja um facto, estas espécies poderão reagir, elas próprias, com HCl, sendo possível considerar, como muito importantes as reacções 2.74 e 2.75 (Weinell *et al.*, 1992).



Foi referido que o Ca(OH)<sub>2</sub> deverá originar CaO, que por seu turno irá reagir com HCl, contudo numa atmosfera rica em água, tal facto poderá não ser, pelo menos, inteiramente verdade. De acordo com Bausach *et al.* (2004) o CaO poderá voltar a reagir com a água

formando novamente  $\text{Ca(OH)}_2$  que reagirá com o HCl formando  $\text{Ca(OH)Cl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  ou ambos, por substituição de dois grupos hidroxílicos em  $\text{Ca(OH)}_2$ , dependendo da temperatura, da concentração de HCl e do tempo de reacção (2.76 e 2.77).



#### 2.5.5.2. Espécies de sódio

Uma vez que a composição do gás parece influenciar as reacções com cálcio, a utilização de sódio parece ser mais eficiente na remoção de HCl em C.C.G.I. (Dou *et al.*, 1996). Também Newby *et al.* (2001) salientam o facto dos óxidos e carbonatos de sódio serem os materiais potencialmente mais eficazes na remoção de HCl.

Mocek *et al.* (1983) (*in* Verdone *et al.*, 2006) estudaram a reactividade do carbonato de sódio relativamente ao HCl tendo verificado conversões na ordem dos 44 a 49%, à temperatura de 150°C, Verdone *et al.* (2006) referem, ainda, outros autores que verificaram reduções na concentração de HCl de 208 para 5 ppm a 315°C.

Segundo Verdone *et al.* (2006), no intervalo de temperaturas entre 400 e 500°C, todo o HCl é removido do sistema pela presença de carbonato de sódio tendo no entanto, os autores verificado resultados bastante diferentes, do referido, fora deste intervalo de temperatura. A 300°C verificaram uma conversão máxima de 40% e a 200°C de 20%, explicando tais resultados pelo facto da cinética global, abaixo de 400°C, ser muito lenta para assegurar uma importante redução em HCl.

Para temperaturas de 600°C a conversão é constante, com um valor comparável ao obtido para 300°C. Tal facto pode ser atribuído à sinterização, que reduz a porosidade da partícula e consequentemente a área de superfície onde as reacções gás-sólido ocorrem (a tendência de sinterização pode ser estimada empiricamente como 0,5 vezes a temperatura de fusão (Verdone *et al.*, 2006)).

Também Krishnan *et al.* (1994) salientam, com base em cálculos termodinâmicos, o facto de apenas compostos de sódio poderem reduzir a concentração de HCl, num gás de gasificação de carvão, à temperatura de 527°C até níveis de 1ppm. Segundo os autores, os compostos de potássio são capazes de reduzir significativamente a concentração de HCl, tal como referem Newby *et al.* (2001), no entanto, a pressão de vapor de  $\text{KCl}_{(g)}$  excede a de  $\text{NaCl}_{(g)}$ . Assim, se forem utilizados compostos de potássio, a libertação de vapores alcalinos no gás poderá ser maior do que se forem usados compostos de sódio (Krishnan *et al.*, 1994).

Ainda segundo Verdone *et al.* (2006), a presença de vapor de água influencia o equilíbrio entre o HCl gasoso e um sistema sólido  $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Para Krishnan *et al.* (1994) e Dou *et al.* (1996), quer a temperatura quer o tamanho da partícula desempenham um papel importante na eficiência da remoção de HCl através de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Verdone *et al.*, 2006).

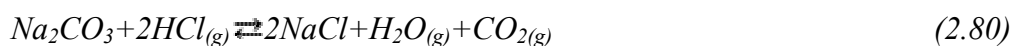
Apesar de poderem ser utilizados diferentes compostos de sódio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , na realidade o único que reage com o HCl, a 400°C, é o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , uma vez que todos os outros se decompõem ou desidratam originando o carbonato de sódio.

Embora, segundo Dou *et al.* (1996), o  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  originem o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , existem diferenças na eficiência destes compostos, devido às condições de formação de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Por exemplo, a decomposição de  $\text{NaHCO}_3$  a 400°C resulta na fusão do carbonato formado originando-se portanto uma estrutura não porosa, por seu turno a desidratação do  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  em  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  forma uma espécie porosa.

De seguida apresentam-se as reacções 2.78 e 2.79 onde se pode verificar a decomposição, a 150°C do  $\text{NaHCO}_3$  em  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , pela perda de  $\text{CO}_2$  e de vapor e a subsequente reacção deste com o HCl (Krishnan *et al.*, 1994 e Gupta *et al.*, 2000).



Para concluir esta secção, será interessante referir o estudo elaborado por Newby *et al.* (2001), onde foram utilizados  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$  para a remoção de HCl, num sistema de gasificação de carvão com oxigénio (reacções 2.80, 2.81 e 2.82).



Foi verificado que os três materiais são bastante eficazes na remoção do cloreto de hidrogénio. O  $Na_2CO_3$  é, no entanto, mais estável do que o  $Na_2O$ , em especial quando a temperatura é reduzida. Assim, e devido à disponibilidade de  $CO_2$ , num sistema de gasificação, bem como à maior estabilidade do carbonato (como referido), o  $Na_2O$  é provavelmente convertido em  $Na_2CO_3$  quando exposto ao gás. Consequentemente o equilíbrio entre a concentração de  $HCl$  e os materiais que contenham  $Na_2O$  deve ser controlado pelo equilíbrio  $HCl/Na_2CO_3$  e não pelo equilíbrio  $HCl/Na_2O$  (Newby et al., 2001).

### 2.5.5.3. Espécies de zinco

Outras espécies que deverão ser consideradas como importantes para a remoção de  $HCl$  da corrente gasosa são as espécies de zinco, nomeadamente  $ZnO$ , que segundo Gupta *et al.* (2000) reage com  $HCl$ , originando  $ZnCl_2$  pela R. 2.83. A  $538^\circ C$ , esta reacção ocorre de uma forma reversível podendo o  $ZnCl_2$  originar  $ZnO$ , tornando-se irreversível a  $650^\circ C$ .



O  $ZnCl_2$ , no intervalo de temperatura entre  $500$  e  $750^\circ C$ , está na forma líquida e portanto não apresenta uma pressão de vapor significativa. Contudo, a termodinâmica da reacção 2.83 não é muito favorável, podendo o  $ZnCl_2$ , formado, reagir posteriormente com  $H_2S$  originando  $HCl$  e  $ZnS$ , (reacção 2.84) (Gupta *et al.*, 2000).



Estando o  $ZnCl_2$  no estado líquido no intervalo de temperatura referido, é mais acessível para reacções com  $H_2S$ , do que o  $ZnO$  que é sólido. A existência de maiores concentrações de  $HCl$  no gás conduzirá a maiores teores de  $ZnCl_2$  e portanto a uma maior remoção de  $H_2S$  pela reacção 2.84 (Gupta *et al.*, 2000). Na realidade, fruto das constantes de equilíbrio serem

relativamente elevadas a reacção entre o  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{ZnCl}_2$  dá-se na totalidade, instantaneamente, permitindo que mais  $\text{ZnCl}_2$  seja formado (O'Brien *et al.*, 1992).

Um aspecto interessante é a possibilidade de relacionar alguns dos aspectos relativos à reacção do  $\text{HCl}$  e  $\text{ZnO}$  com o  $\text{Na}_2\text{O}$ . De acordo com Gupta *et al.* (2000), em resultado da reacção 2.84, o  $\text{HCl}$  pode voltar a forma-se, mesmo depois de ter reagido com  $\text{ZnO}$ , contudo se existir  $\text{Na}_2\text{O}$  no sistema, este poderá reagir com o  $\text{HCl}$  formando  $\text{NaCl}$  removendo o cloreto de hidrogénio da corrente gasosa.

No entanto a  $650^\circ\text{C}$ , uma quantidade significativa de  $\text{ZnCl}_2$  não será convertido em  $\text{HCl}$ , devido à sua elevada pressão de vapor, significando isto que o aumento de temperatura conduz a uma redução da captura de  $\text{HCl}$ , pelo menos considerando as espécies e elementos aqui mencionados (Gupta *et al.*, 2000).

Destes parágrafos resulta o facto de que maiores teores de  $\text{HCl}$  podem conduzir a menores teores de  $\text{H}_2\text{S}$  no gás, uma vez que o  $\text{HCl}$  irá promover a rápida reacção de  $\text{H}_2\text{S}$  com  $\text{ZnCl}_2$ .

### **2.5.6. Influência do carbonizado**

Takeda *et al.* (2005) verificaram que durante a gasificação de carvão, previamente tratado a  $900^\circ\text{C}$  (carbonizado) no qual o teor de cloro é  $150\pm 30\text{mg/kg}$  carvão, com  $\text{CO}_2$  a uma temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  e a uma pressão de  $2,5\text{MPa}$ , o aumento da temperatura não conduziu a uma emissão detectável de  $\text{HCl}$  na corrente gasosa. No entanto, os mesmos autores, referem que 92% do cloro ficou retido no resíduo carbonoso e que os restantes 8% estariam na corrente gasosa sob outras formas que não  $\text{HCl}$ , como por exemplo compostos inorgânicos clorados voláteis.

Durante a gasificação de carvão com  $\text{O}_2$  a uma pressão de  $2,6\text{MPa}$  e para um intervalo de temperaturas de  $1160$  a  $1370^\circ\text{C}$ , a taxa de conversão de carbono aumentou linearmente com o aumento da razão  $\text{O}_2/\text{carvão}$  até aos 95% (para uma razão de  $0,83\text{kgO}_2/\text{kg Carvão}$ ). Por outro lado, o teor de cloro no resíduo carbonoso aumentou até uma razão de  $0,74\text{kgO}_2/\text{kg carvão}$ , diminuindo de seguida para razões superiores. Tal observação aponta para o facto do cloro não ser libertado prontamente sob a forma de  $\text{HCl}$ , mas ser acumulado no resíduo carbonoso,

enriquecendo-o, enquanto que apenas 20-30% do cloro do carbonizado passa à fase gasosa (embora 80% do carbono seja libertado na oxidação parcial) (Takeda *et al.*, 2005).

Também Van der Drift *et al.* (2001) e Van Paasen *et al.* (2006) verificaram que a maioria do cloro, aquando da gasificação e pirólise de diversos combustíveis, fica retido na fase sólida e apenas uma pequena parte é libertada para o gás (fundamentalmente na forma de HCl), no entanto esta afirmação não é linear e parece depender do tipo de combustível.

De facto, Van der Drift *et al.* (2001) verificaram, ao gasificarem várias biomassas, que apenas 15% do cloro é convertido em HCl, justificando tal facto (grande retenção nos sólidos) por efeitos dependentes do tempo, como por exemplo a curta duração do ensaio, permitindo antever poder haver uma retenção prévia do cloro nos sólidos, antes da libertação com o gás.

Shao *et al.* (1994) verificaram, no entanto, que durante a pirólise de carvão, entre 300 e 600°C, mais de 90% do cloro no combustível foi convertido em HCl, por contraponto Van Paasen *et al.*, 2006, constataram, ao gasificar C.D.R. e lamas, entre outros combustíveis à base de biomassa que 50 a 90% do cloro ficou retido na fracção sólida.

Com a inexistência de hidrogénio móvel/reactivo, a libertação de HCl não é favorecida, o Cl, liga-se assim, preferencialmente, ao Na devido à forte afinidade entre estas duas espécies, formando-se NaCl. A temperaturas elevadas, as interacções entre voláteis e carbonizado resultam numa maior volatilização da maioria de Na no carvão (Quyn *et al.*, 2003).

No que diz respeito às cinzas, Furmisky *et al.* (2003), verificaram que o KCl e NaCl, são as espécies de cloro dominantes, perfazendo cerca de 99% do total de cloro nas cinzas, o CaCl<sub>2</sub> embora também presente estava numa concentração inferior em duas ordens de grandeza em relação ao KCl e NaCl, contudo em ambiente de combustão, o aumento da razão ar/carvão de 1.0 para 1.1 pode resultar num decréscimo dos teores de KCl e NaCl nas cinzas.

Durante a gasificação o Cl pode, de facto, recombinar-se, por exemplo, com o Na formando NaCl na superfície do poro, evitando a transformação de Na num catalisador mais activo. A recombinação de Cl com o carbonizado e/ou a libertação como HCl através de um conjunto de reacções com radicais durante a pirólise promove a formação de carbonizados menos

reactivos. O Cl retido no carbonizado pode, igualmente, inibir a oxidação do carbonizado uma vez que é conhecido o efeito de inibição do Cl nas reacções de combustão (Quyn *et al.*, 2003).

Devido à libertação preferencial de Cl durante a pirólise a 500°C, a razão atómica Na/Cl no carbonizado é superior a 3,5. Assim, mesmo assumindo que todo o Cl está associado ao Na na forma de NaCl durante a gasificação, o que é improvável, nem todo o Na está presente, no carbonizado, na forma de NaCl. Durante a gasificação de carbonizado a 400°C, o hidrogénio, do carbonizado, pode ser libertado durante a libertação de Cl como HCl. Com a remoção de carbono e com a libertação de Cl, mais Na está disponível para se acumular na superfície do carbonizado e actuar como catalisador, incluindo a possibilidade de formar aglomerados mais activos cataliticamente de Na, aumentando a reactividade da conversão de carbonizado em 50 a 80% (Quyn *et al.*, 2003).

O enriquecimento em cloro do resíduo carbonoso anteriormente mencionado pode, então, dever-se fundamentalmente a reacções secundárias do HCl com componentes reactivos da fase sólida, uma vez que o HCl pode reagir primordialmente com impurezas inorgânicas ou com os sítios activos do carbono permanecendo, assim, sob a forma de cloretos inorgânicos ou orgânicos (Takeda *et al.*, 2005).

A distribuição do cloro entre as fases líquida, gasosa e sólida é dependente da pressão e da temperatura de acordo com Björkman *et al.* (1997). Cálculos termodinâmicos relativos a gasificação sob pressão (10bar) de turfa, demonstram que a 700°C o cloro é retido na fase líquida, mas a 800°C a retenção na fase gasosa é dominante. Também, a composição da fase gasosa é dependente da temperatura: a espécie de cloro dominante abaixo de 600°C é  $\text{HCl}_{(g)}$  mas acima de 800°C o  $\text{KCl}_{(g)}$  é predominante, seguido do  $\text{NaCl}_{(g)}$  (Björkman *et al.*, 1997).

## 2.7. Simulação

A termodinâmica desempenha um papel primordial na previsão da distribuição de produtos finais das reacções, através da determinação da composição de equilíbrio, da previsão da facilidade de realização de uma dada reacção, através da determinação das constantes de



equilíbrio e da energia livre de Gibbs, bem como permite o cálculo de calores de reacção que geralmente acompanham a evolução das reacções (Santos, 1990).

No presente trabalho, onde se pretende estudar a influência do material inorgânico na formação de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$ , é de extrema importância verificar a “espontaneidade” das diversas reacções envolvidas, onde a energia livre de Gibbs é uma ferramenta fundamental, uma vez que permite exprimir o afastamento de uma determinada reacção em relação ao seu ponto de equilíbrio (Santos, 1990) (quanto menor for a energia de Gibbs, segundo as leis da termodinâmica, maior é a probabilidade de uma determinada reacção acontecer).

As ferramentas informáticas que permitem o cálculo dos estados de equilíbrio de um sistema reactivo através da minimização da energia livre de Gibbs têm sido utilizadas desde de 1950. Para tais programas dois tipos de dados são fundamentais para o desenvolvimento dos cálculos: a listagem das diversas fases envolvidas e as espécies presentes no sistema conjuntamente com a sua estequiometria (Pajarre *et al.*, 2006).

De acordo com Kuramochi *et al.* (2005) em estudos recentes relativos à distribuição de diversos elementos, incluindo metais pesados, durante a gasificação, é comum a utilização de diversos programas informáticos como o Fact-Win e o HSC-Chemistry para a determinação das distribuições de equilíbrio entre as fases gasosas e sólidas em diversas condições.

Norheim (2005) modelou a composição de um gás de gasificação utilizando o programa FactSage com o principal objectivo de investigar a quantidade de espécies vestigiais no gás e a sua especiação, bem como o efeito da variação de diversos parâmetros nessa mesma especiação, estabelecendo a composição em equilíbrio termodinâmico de enxofre, cloro, potássio e sódio.

A utilização deste programa informático, permitiu ao autor verificar que o enxofre é fundamentalmente encontrado na forma de  $\text{H}_2\text{S}$  independentemente da temperatura e da quantidade de enxofre no combustível, bem como permitiu verificar a relação existente entre o cloro, o sódio e o potássio.

Liang *et al* citados por Partanen (2004) estudaram a composição de equilíbrio de sistemas de cálcio-halogéneos durante a combustão de carvão com a adição de calcário, utilizando a base

de dados Fact para os seus cálculos, verificando que num reactor de combustão de leito fluidizado todos os halogéneos estão, à excepção do flúor, predominantemente na fase gasosa.

Van der Drift *et al.* (2004) verificaram as tendências para a formação de escória de diversos combustíveis através da minimização da energia livre de Gibbs utilizando o FactSage.

Também Young (2006), na sua dissertação de doutoramento, utilizou o programa FactSage para avaliar as possíveis espécies químicas presentes no gás de gasificação e o efeito de alguns parâmetros operacionais na sua concentração.

### **FactSage**

A pesquisa bibliográfica revelou que na área de trabalho, em que se enquadra a presente dissertação, a utilização de programas informáticos é cada vez mais uma necessidade, sendo usualmente utilizado por diversos autores o FactSage (como aliás foi exemplificado no ponto anterior).

O FactSage é um sistema de base de dados termodinâmicos que contém módulos de cálculos termodinâmicos e de manipulação (de resultados e de base de dados termodinâmicos de substâncias puras e de soluções), que resulta da fusão de dois programas bastante conceituados na área da termoquímica o FACT-WIN e o Chemsage (Bale *et al.*, 2002).

Existem dois tipos de bases de dados no FactSage: 1) base de dados de compostos (para substâncias puras) sólidos, líquidos e gasosos e 2) base de dados para soluções, nomeadamente ligas, nitratos, sais, soluções aquosas concentradas, entre outras, existindo ainda a possibilidade de criação de uma nova base de dados por parte do utilizador (Norheim, 2005).

De entre os diversos módulos existentes no programa, foi seleccionado o módulo de Equilíbrio como principal ferramenta a utilizar. Este módulo permite determinar o equilíbrio químico de um dado sistema (contendo as espécies seleccionadas da base de dados), tendo por base a minimização da energia livre de Gibbs (Norheim, 2005) (certos dados relativos às propriedades termodinâmicas de alguns elementos e compostos foram obtidos com recurso ao módulo de Reacção).

Para uma dada temperatura, pressão e composição a energia total de Gibbs pode ser representada pela equação 2.1:

$$G = \sum_{\substack{\text{Gás} \\ \text{Ideal}}} n_i (g_i^0 + RT \ln P_i) + \sum_{\substack{\text{Fases} \\ \text{Condensadas} \\ \text{Puras}}} n_i g_i^0 + \sum_{\text{Solução}^1} n_i (g_i^0 + RT \ln X_i + RT \ln \gamma_i) + \dots \quad (2.1)$$

O modulo de equilíbrio determina a combinação  $n_i$ ,  $P_i$  e  $X_i$  que minimiza a energia livre de Gibbs, (Tutoriais FactSage).

Para além das vantagens decorrentes da utilização de qualquer programa informático de simulação, a mais valia da utilização do FactSage, não é a substituição de trabalho experimental, mas antes o permitir prever quais as espécies dominantes e em que estado se encontram presentes, o permitir ter uma visão global de determinados efeitos na concentração das espécies estudadas e o permitir estudar determinadas condições que experimentalmente seriam difíceis de conseguir, como por exemplo, gamas de temperaturas bastante amplas.

## *Capítulo III*

### **3. Parte experimental**

A realização de ensaios teve como objectivo fundamental a obtenção de dados experimentais, relativos à conversão de misturas de carvão com C.D.R. densificado (50% de biomassa: 20% madeira de mobiliário e 80% madeira proveniente de podas, 15% de plásticos e 35% de papel e cartão) num gás combustível, que permitam avaliar o efeito da composição da mistura combustível, do material inorgânico dos combustíveis, da temperatura, da RE e do vapor de água na formação de  $H_2S$ ,  $HCl$  presentes, como contaminantes, no gás produzido.

Os ensaios foram realizados num reactor de leito fluidizado borbulhante à escala de bancada existente no Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental (DEECA) no INETI.



Figura 3.1: Fotografia da instalação de gasificação (Vista Geral).

### 3.1. Instalação experimental

Na instalação experimental utilizada é possível distinguir quatro zonas distintas:

- Sistema de alimentação,
- Gasificador/forno,
- Unidade de produção de vapor,
- Sistema de limpeza.

#### Sistema de alimentação

Este sistema é constituído por um silo com capacidade para  $12\text{dm}^3$ , com um misturador e um parafuso sem-fim com um passo de 14mm. O combustível é encaminhado por acção da gravidade e com auxílio de azoto, cujo caudal é medido por um contador de gás Magnol G2,5 e regulado através de um rotâmetro modelo 10A6131NA2B, para o alimentador através de uma manga flexível. Este alimentador tem um parafuso sem-fim com um passo de 24mm e está envolvido por uma camisa arrefecida por água corrente, à temperatura ambiente, cujo objectivo é evitar reacções de pirólise à entrada do reactor.

Os sem-fins e o misturador são controlados electronicamente através de Moto-Redutores CB 1702 I e CB 1701 I e por variadores electrónicos de indicação digital DIGIDRIVE SE 0,5M.

#### Gasificador/forno

O reactor de gasificação é constituído por dois corpos. O corpo principal, que engloba a zona do leito (onde é feita a alimentação do combustível) e a zona do *freeboard*, é construído em aço refractário normalizado com um diâmetro interno 80mm e um comprimento global de 1500mm. O segundo corpo é a *windbox*, igualmente construído em aço refractário, com um comprimento de 200mm e com um diâmetro igual ao do corpo principal.

A ligação entre estas duas partes é feita por intermédio de flanges sendo nessa zona que se encontra a placa de distribuição com doze injectores de secção quadrada, cada um dos quais, com quatro orifícios de 1,3mm.

O reactor está inserido num forno tipo *Split*, com três zonas de aquecimento independentes. A primeira, com 200mm de altura, fornece calor ao leito (2,5 kW), a segunda zona situada imediatamente acima, com uma altura de 270mm, fornece calor à zona acima do leito (2,5kW) e por fim a zona de aquecimento do *freeboard* com uma altura de 900mm e uma potência de 5kW. Ao contrário das restantes, não existe aquecimento na zona da *winbox* que, no entanto, está isolada com lã de rocha (6mm).

O isolamento térmico do forno é conseguido através de fibra cerâmica rígida e o controlo de temperatura é efectuado através de controladores PID, Eurotherm 2216, ligados a termopares tipo K, cuja gama de funcionamento varia entre -200°C e +1370°C, com uma precisão de medida de 0,8°C. Os termopares utilizados têm 3mm de espessura e estão colocados em diversas zonas do reactor: na *winbox*, no leito e acima do leito, na zona média e no topo do *freeboard*.

### **Unidade de produção de vapor**

O vapor é produzido num gerador de vapor, que consiste num forno eléctrico com 1500W de potência e num tubo em aço refractário com um enchimento de esferas cerâmicas com diâmetro a variar entre 20 e 25 mm. O vapor é introduzido no reactor, a cerca de 250°C, através de uma válvula de três vias, sendo o controlo de temperatura realizado através de um termopar tipo K, com características semelhantes às descritas anteriormente.

Para a produção de vapor é utilizada água milipore alimentada com auxílio de uma bomba ALLDOS Primus 208. O controlo do caudal de vapor é conseguido através de uma balança Kern 572-45, que apresenta um desvio máximo linear inferior a  $\pm 4\%$  do máximo da escala.

### **Sistema de limpeza de gás**

O gás produzido deixa o reactor pelo topo passando, posteriormente, por um ciclone para remoção das partículas, de menores dimensões, arrastados pela corrente gasosa. O ciclone é construído em aço inoxidável e isolado com manta cerâmica de 4mm, para evitar condensações de alcatrões e consequentemente entupimentos.

Ligado ao ciclone está um sistema de limpeza constituído por curva de vidro e condensador de bolas, arrefecido com água a 2°C (obtida num frigorífico Julabo-modelo F25-MV). O condensador está, por sua vez, ligado a um frasco com duas tubuladuras imerso num banho de gelo, garantindo-se assim o arrefecimento do gás, permitindo a recolha dos condensados.

No frasco com duas tubuladuras o gás é separado em duas linhas, uma é encaminhada para a exaustão, enquanto a outra, após passar por dois frascos com lã de vidro e por um filtro de papel, constituído por microfibras de vidro com capacidade de retenção de partículas até 12 µm, com uma eficiência de 98%, irá ser amostrada, para posterior análise do gás, quer em termos da sua composição, nomeadamente CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e outros hidrocarbonetos, quer em termos dos teores de H<sub>2</sub>S e HCl.

Na Figura 3.2, apresenta-se um esquema global da instalação de gasificação utilizada, à escala bancada.

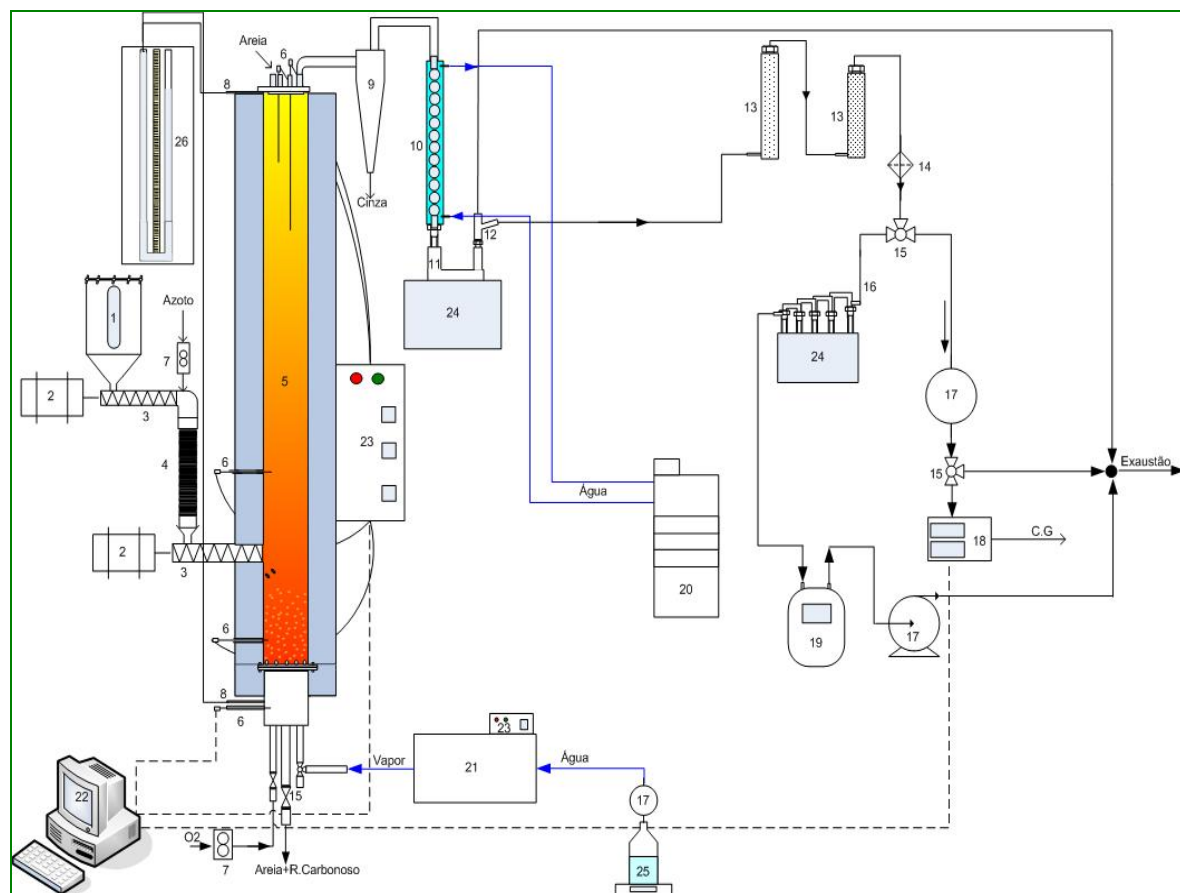


Figura 3.2: Esquema geral da instalação de gasificação.

**Legenda:**

- |                             |                                    |
|-----------------------------|------------------------------------|
| 1 – Silo                    | 14 – Filtro de Papel               |
| 2 – Motores                 | 15 – Válvulas                      |
| 3 – Alimentadores Sem Fim   | 16 – Borbulhadores                 |
| 4 - Manga Flexível          | 17 - Bombas                        |
| 5 – Gasificador             | 18 – Analisador CO/CO <sub>2</sub> |
| 6 – Termopares Tipo K, 3mm  | 19 – Contador de Gás               |
| 7 – Rotâmetros              | 20 - Refrigerico                   |
| 8 – Tomadas de Pressão      | 21 – Gerador Vapor                 |
| 9 – Ciclone                 | 22 - Computador                    |
| 10 – Condensador            | 23 – Controladores Temp.           |
| 11 – Frasco c/2 Tubuladuras | 24 –Banho de Gelo                  |
| 12 – Ligação em Y           | 25 – Água + Balança                |
| 13 – Frascos c/Lã de Vidro  | 26 – Medidor de Pressão            |



### 3.2. Técnica experimental dos ensaios de gasificação

Quando o leito é introduzido no reactor, cerca de 1000g (areia SP45 ou mistura de areia com aditivo), é dado início ao aquecimento, até ser atingida a temperatura pretendida. Todo o processo de aquecimento é efectuado com a introdução de um determinado caudal de ar, suficiente para fluidizar o leito. Quando é atingida a temperatura de ensaio, o caudal de ar é substituído por oxigénio e/ou vapor, ambos introduzidos pela parte inferior do reactor através da placa de distribuição, actuando, simultaneamente, como agentes de gasificação e de fluidização.

O oxigénio é alimentado a partir de uma garrafa, sendo o seu caudal controlado através de um rotâmetro modelo G10A6131FA2B1X e de um contador de gás Magnol G 2,5, ligados em série.

Ao longo do ensaio experimental, que tem uma duração média de 35 minutos, é feito um controlo constante à temperatura, ao caudal de vapor, oxigénio e azoto, assim como é dada especial atenção à perda de carga na zona do leito e na zona de saída do reactor, medida em centímetros de coluna de água.

Existem duas tomadas de pressão, uma na zona da placa distribuidora e outra no topo do reactor, que fornecem informação acerca de entupimentos nos injectores, no ciclone e equipamentos a jusante.

Durante o ensaio, é feita uma medição *on-line* dos teores de CO e CO<sub>2</sub> através de um analisador Binos 100. Embora estes sejam apenas valores indicativos, fornecem informação importante relativa a como decorre o ensaio, permitindo identificar possíveis entradas de ar atmosférico, problemas com a alimentação, entre outros, possibilitando a tomada de medidas correctivas. Este equipamento, cujas características principais se apresentam no Quadro 3.1, utiliza o Método de Infravermelho Não Dispersivo (MIND), é calibrado semanalmente de acordo com as indicações do fabricante utilizando uma mistura de calibração (25% (v/v) CO e 15% (v/v)CO<sub>2</sub>).

Quadro 3.1: Características do medidor CO/CO<sub>2</sub> Binos 100.

Gás		
Espécie	Limite mínimo	Limite Máximo
CO <sub>2</sub>	0-100ppm	0-100%
CO	0-200ppm	0-100%

Após cada ensaio, depois do arrefecimento do reator com azoto, são removidas as cinzas do ciclone (posteriormente pesadas). Procede-se igualmente à recolha do leito (resíduo carbonoso e leito) e à separação dos seus constituintes, por peneiração, procedendo-se por fim à sua pesagem.

### 3.3. Combustível e Leito

Para a realização do trabalho experimental foram utilizados dois materiais distintos, carvão e resíduos. O carvão utilizado, proveniente de Puertollano em Espanha e que será designado por CP daqui em diante, foi seleccionado por dois motivos fundamentais. Por um lado, por estar disponível nas instalações do INETI e por outro porque a sua composição, em especial teor de cinzas e enxofre, justifica a realização deste tipo de estudos, minimizando os riscos de corrosão e degradação dos equipamentos.

Os resíduos utilizados correspondem a uma fracção de R.S.U. e são basicamente madeira proveniente de podas e de mobiliário (com e sem tinta), papel, cartão e plástico (nomeadamente Polietileno e Polipropileno). Estes materiais foram recolhidos nas instalações da Tratolixo em Trajouce e foram alvo de selecção apertada uma vez que não interessavam, quer por questões operacionais, quer por questões de contaminação e corrosão de equipamentos, materiais com partes metálicas, colas e materiais contaminados com alguns produtos químicos (por exemplo embalagens de detergentes).

Os resíduos após um período de secagem ao ar de cerca de 30 dias, nas instalações da Tratolixo, foram posteriormente destroçados num moinho Fritsch Pulverisette 19 até atingirem uma dimensão uniforme de 6mm. De seguida, procedeu-se à realização da mistura:

50% de biomassa, 15% de plásticos e 35% de papel, posteriormente densificada, num peletizador FT 300 da Tenchini, obtendo-se péletes com 15×6 mm (C.D.R-5).

O carvão, por seu turno, não sofreu nenhum tipo de pré-tratamento especial, tendo sido apenas seco ao ar e peneirado aproveitando-se a fracção entre 1 e 2,5mm. O material utilizado para o leito foi areia com granulometria de 360µm, tendo sido igualmente utilizadas misturas de areia com diferentes catalisadores.

### 3.3.1. Análise do combustível

Os combustíveis foram caracterizados pelo Laboratório de Caracterização de Combustíveis (L.C.C.) e pelo Laboratório de Caracterização de Materiais Inorgânicos (L.C.M.I.) do DEECA/INETI.

Os métodos utilizados na caracterização do carvão e dos resíduos foram os mesmos, e são apresentados no Quadro 3.2.

Quadro 3.2: Métodos seguidos para a análise imediata e elemental do combustível.

Parâmetro	Método
Humidade a 105°C	NP 4323-B
Cinzas a 750°C	ASTM D 3174
Materiais Voláteis a 900°C	NP 3423
Carbono Fixo (Cálculo)	ASTM D 3172
Poder Calorífico Superior	ASTM D 5865
Poder Calorífico Inferior	ASTM D 5865
Carbono	ASTM D 5373
Azoto	ASTM D 5373
Hidrogénio	ASTM D 5373
Enxofre	ASTM D 4239
Cloro	ASTM E 776-87 <sup>(*)</sup> , ASTM D 4208-88 <sup>(**)</sup>

<sup>(\*)</sup>-C.D.R., <sup>(\*\*)</sup>-Carvão

No Quadro 3.3 apresentam-se os resultados da análise imediata e elemental dos combustíveis utilizados.

Quadro 3.3: Caracterização dos carvões utilizados.

Parâmetro	Carvão		C.D.R.	
	Base Húmida	Base Seca <sup>(**)</sup>	Base Húmida	Base Seca <sup>(**)</sup>
Humidade (%mm)	5,7	0	6,7	0
Cinzas (%mm)	43,6	46,2	4,5	4,8
Carbono Fixo (%mm)	29,9	31,7	14,2	15,2
Material Volátil (% m/m)	20,8	22,1	74,6	80,0
P.C.S. (kJ/kg)	15125	16 039	21 187	22 708
P.C.I. (kJ/kg)	14414	15 431	19 700	21 288
C (% m/m)	37,1	39,3	47,4	50,8
H <sub>total</sub> (% m/m)	3,3	2,8	6,9	6,6
N (% m/m)	0,84	0,9	0,38	0,4
O <sub>total</sub> (% m/m) <sup>(*)</sup>	14,1	9,6	40,7	37,2
S (% m/m)	0,98	1,0	0,066	0,1
Cl (% m/m)	0,035	0,04	0,057	0.06

<sup>(\*)</sup>-Calculado por diferença, <sup>(\*\*)</sup>-Cálculo baseado na norma ASTM E791-90 (*Reapproved* 1992)

No Quadro 3.4, apresentam-se os teores dos metais presentes nas cinzas do carvão e do C.D.R. utilizados no trabalho experimental, em base húmida.

Quadro 3.4. Teores de metais nas cinzas dos combustíveis utilizados.

Metal	Método	Carvão	C.D.R.
Alumínio (Al) (% m/m)	Cinzas/EAA	6,72	0,29
Cálcio (Ca) (% m/m)	Cinzas/EAA	0,34	1,32
Ferro (Fe) (% m/m)	Cinzas/EAA	1,62	0,1
Potássio (K) (% m/m)	Cinzas/EAA	0,82	0,092
Magnésio (Mg) (% m/m)	Cinzas/EAA	0,29	0,096
Sódio (Na) (% m/m)	Cinzas/EAA	0,06	0,068
Arsénio (As) (mg/kg)	Cinzas/EAA	<10	<25
Cádmio (Cd) (mg/kg)	Cinzas/EAA	<0,5	<0,2
Crómio (Cr) (mg/kg)	Cinzas/EAA	46	23,4
Cobre (Cu) (mg/kg)	Cinzas/EAA	28	14,6
Manganês (Mn) (mg/kg)	Cinzas/EAA	170	28,3
Níquel (Ni) (mg/kg)	Cinzas/EAA	37	3,2
Chumbo (Pb) (mg/kg)	Cinzas/EAA	128	13,8
Zinco (Zn) (mg/kg)	Cinzas/EAA	402	58,5
Merúrio (Hg) (mg/kg)	ASTM D 6722-01	0,334	

Por fim, no Quadro 3.5 apresentam-se as formas de enxofre e cloro, em base húmida, presentes nos combustíveis utilizados. Tendo-se seguido o método ASTM D 2492 para a determinação das diferentes formas de enxofre nos combustíveis.

Quadro 3.5: Formas de cloro e enxofre nos combustíveis.

Forma	C.D.R.	Carvão
S como Sulfato (% m/m)	27,3	18,2
S Píritico (% m/m)	3,0	42,6
S Orgânico (% m/m)	69,7	39,7
S Total (% m/m)	100	100
Cl Orgânico (% m/m) <sup>4</sup>	-	-
Cl Inorgânico (% m/m)	-	-
Cl Total (% m/m)	100	100

### 3.3.2. Análises do Leito

Como material do leito foi utilizada areia SP45, com uma granulometria de 360 $\mu$ m, constituída por SiO<sub>2</sub> (99,5% (m/m)) e por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,23% (m/m)). Em alguns ensaios foram utilizados aditivos no leito (Quadro 3.6).

Quadro 3.6: Aditivos utilizados.

Aditivo	Nomenclatura	Composição
Dolomite Calcinada	DC	Mg <sub>3</sub> O(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , CaO; Ca(OH) <sub>2</sub>
Oxido de Zinco em Pélete <sup>5</sup>	ZP	ZnO, Al(OH) <sub>3</sub>
Oxido de Zinco Moído	ZM	ZnO, Al(OH) <sub>3</sub>
Carbonato de Potássio	CK	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Oxido de Ferro	OF	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Todos os aditivos utilizados são materiais comerciais e apenas a dolomite e o óxido de zinco sofreram tratamento. A dolomite foi previamente calcinada durante 7h, a uma temperatura de 850°C utilizando um caudal de ar de 5L/min, o óxido de zinco que se encontrava na forma de péletes foi moído até atingir uma granulometria semelhante à da areia utilizada.

<sup>4</sup> Não foi possível determinar os teores de cloro orgânico e inorgânico, em resultado dos níveis de cloro nos combustíveis serem muito baixos.

<sup>5</sup> Comercialmente designado por G-72D.

### 3.4. Definição de ensaios

No trabalho de Dias, (2006<sup>a</sup>), verificou-se que a gasificação de C.D.R. com carvão pode ser aplicada, com bons resultados, a misturas com pouco ou nenhum carvão, num intervalo de temperaturas entre 800 e 850°C e de RE entre 0,0 e 0,2. Considerando estas premissas, os ensaios realizados no âmbito da presente dissertação foram definidos de modo a representarem uma continuidade do trabalho de Dias, (2006<sup>a</sup>).

Tendo em consideração as análises de caracterização do combustível e com auxílio do programa informático COMB, definiram-se os caudais de oxigénio para garantir o valor de RE pretendido, mantendo-se constante, em todos os ensaios, o caudal de combustível em 5 g/min (seco e sem cinzas-ssc).

Não foram definidas, nem se pretendeu definir, condições óptimas de ensaio, pois tal implicaria haver um objectivo inequívoco de aplicação dos resultados obtidos a uma determinada situação específica (por exemplo aplicação do gás num motor), enquanto na realidade, e como já referido, se pretendeu estudar o comportamento de enxofre e cloro num conjunto de situações.

Pelo exposto e até por uma questão de coerência, o ensaio padrão foi aquele referente à mistura 70% de C.D.R. e 30% de carvão de Puertollano (CDR70CP30) (dando-se assim primazia aos C.D.R, sendo o carvão considerado um combustível auxiliar), com uma RE de 0,2 e uma razão vapor/combustível (ssc) de 1.

Para além dos ensaios em que apenas foi utilizada areia no leito, foi igualmente realizado um conjunto de ensaios com adição de dolomite, óxido de ferro, óxido de zinco e carbonato de potássio ao leito em que o objectivo primordial assentou na necessidade de verificar o papel de alguns compostos inorgânicos na emissão de H<sub>2</sub>S e HCl, durante o processo de gasificação. A definição de ensaios com catalisador, nomeadamente a quantidade de aditivo utilizado, foi feita tendo por base a grande experiência do grupo de gasificação do DEECA/INETI na área da optimização da qualidade do gás de gasificação através da utilização de catalisadores, comprovada por um vasto conjunto de artigos publicados (Pinto *et al.*, 2008, Pinto *et al.*, 2007<sup>c</sup>).

Por outro lado aquando da selecção dos aditivos foram procurados materiais disponíveis no DEECA/INETI, materiais de baixo custo e passíveis de serem encontrados naturalmente nos combustíveis utilizados, não envolvendo síntese laboratorial, tendo sempre em consideração os resultados da pesquisa bibliográfica realizada nesta matéria.

Neste sentido, foi decidida, inicialmente, a utilização de 30% (m/m) de aditivos no leito de areia, perfazendo 300g, quer se tratasse de apenas um aditivo ou de misturas (sendo que neste cenário foram utilizadas misturas de 50% (m/m)). Contudo, tendo em atenção os resultados obtidos, definiram-se, posteriormente, ensaios com 5% (m/m) e 15% (m/m) de catalisador no leito.

Por fim interessa realçar que a definição de ensaios teve naturalmente em consideração as próprias limitações impostas pela instalação experimental, nomeadamente a sua dimensão. No Quadro 3.7, apresenta-se a caracterização dos ensaios realizados.

Quadro 3.7: Definição dos ensaios de gasificação.

Efeito	Mistura	RE	Temperatura (°C)	$\dot{m}_{Comb}$ (g/min)	$\dot{m}_{O_2}$ (g/min)	$\dot{m}_{Vapor}$ (g/min)	Leito
Combustível	CDR100CP0	0,2	850	4,7	1,8	5,0	100% Areia
	CDR70CP30	0,2	850	6,3	1,9	5,1	100% Areia
	CDR30CP70	0,2	850	8,8	2,3	5,1	100% Areia
	CDR0CP100	0,2	850	11,3	2,3	5,1	100% Areia
Temperatura	CDR70CP30	0,2	720	6,6	2,0	5,2	100% Areia
	CDR70CP30	0,2	750	6,2	1,9	5,0	100% Areia
	CDR70CP30	0,2	800	6,7	2,1	5,0	100% Areia
	CDR70CP30	0,2	850	6,4	1,9	5,2	100% Areia
	CDR70CP30	0,2	900	6,1	1,9	5,1	100% Areia
	CDR70CP30	0	850	6,3	0,0	5,0	100% Areia
	CDR70CP30	0,16	850	6,5	1,5	5,0	100% Areia
	CDR70CP30	0,2	850	6,3	1,9	5,1	100% Areia
RE (com Vapor)	CDR70CP30	0,4	850	6,4	3,9	5,1	100% Areia
	CDR70CP30	0,0	850	6,2	0,0	3,1	100% Areia
	CDR70CP30	0,0	850	6,4	0,0	3,9	100% Areia
	CDR70CP30	0,0	850	6,4	0,0	4,9	100% Areia
Vapor	CDR70CP30	0,2	850	6,2	1,8	0,0	100% Areia
	CDR70CP30	0,3	850	6,6	2,3	0,0	100% Areia
	CDR70CP30	0,4	850	6,1	2,8	0,0	100% Areia
RE (sem Vapor)	CDR70CP30	0,2	850	6,9	1,9	5,1	70% Areia+30% Dolomite Calcinada
	CDR70CP30	0,2	850	6,3	1,8	4,9	70% Areia+30% ZnO Pélete
	CDR70CP30	0,2	850	6,5	1,8	5,2	70% Areia+15% ZnO Pélete + 15% Dolomite Calcinada
Catalisador	CDR70CP30	0,2	850	6,2	1,7	5,2	70% Areia + 30% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>



Quadro 3.7: Definição dos ensaios de gasificação (Continuação).

Efeito	Mistura	RE	Temperatura (°C)	$\dot{m}_{Comb}$ (g/min)	$\dot{m}_{O_2}$ (g/min)	$\dot{m}_{Vapor}$ (g/min)	Leito
Catalisador	CDR70CP30	0,2	850	6,6	1,9	5,1	70% Areia + 30% ZnO Moído
	CDR70CP30	0,2	850	6,3	2,0	5,1	70% Areia + 15% ZnO Moído +15% Dolomite Calcinada
	CDR70CP30	0,2	850	6,5	1,7	5,1	95% de Areia + 5% de ZnO Moído
	CDR70CP30	0,2	850	5,8	1,5	5,1	85% de Areia + 15% de ZnO Moído
	CDR70CP30	0,2	850	5,8	1,7	5,2	95% de Areia + 5% de Óxido de Ferro
	CDR70CP30	0,2	850	5,9	1,9	4,9	95% de Areia +2,5% de ZnO Moído + 2,5% de Óxido de Ferro
Repetibilidade	CDR70CP30	0,2	850	6,1	2,2	5,3	100% Areia
	CDR70CP30	0,2	850	5,9	1,8	5,1	100% Areia
	CDR70CP30	0,2	850	6,2	1,9	5,2	100% Areia
	CDR70CP30	0,2	850	6,2	1,9	5,0	100% Areia

### 3.5. Técnica Analítica

Do processo de gasificação resultam três fracções: uma fracção gasosa, uma fracção líquida (condensados) e uma fracção sólida (cinzas recolhidas no ciclone e resíduo carbonoso retido no leito):

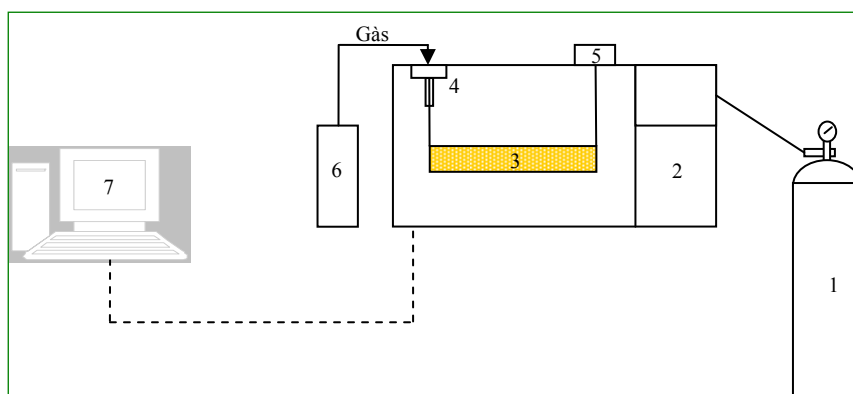
- 1) Fracção gasosa: Durante o ensaio são recolhidas três amostras, para posterior quantificação de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$  e para a caracterização do gás em termos da sua composição ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m$ ) por cromatografia gasosa,
- 2) Fracção líquida: Recolhida no final do ensaio, após pesagem são recolhidas amostras para posterior quantificação do enxofre e cloro retidos,
- 3) Fracção sólida: Recolhida após o arrefecimento do reactor, após pesagem é determinado o teor de carbono, enxofre e cloro.

#### 3.5.1. Composição do gás

Após passagem pelo sistema de limpeza de gás e pelo analisador de  $\text{CO}/\text{CO}_2$  é recolhida uma amostra de gás (em sacos de amostragem) para posterior análise cromatográfica. A recolha é feita durante 7 a 8 minutos, através de uma bomba com regulador de caudal que é mantido entre 0,5 e 1L/min.

O gás é, então, analisado por cromatografia gasosa, em que a fase móvel é um gás inerte (gás de arraste) e a fase estacionária um líquido de elevado peso molecular depositado à superfície de partículas finamente divididas (colunas de empacotamento).

Apresenta-se de seguida um esquema do cromatógrafo utilizado para análise do gás de gasificação e determinação das percentagens volúmicas em  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{C}_n\text{H}_m$ .

**Legenda:**

1-Gás de arraste (Árgon), 2-Cromatógrafo, 3-Coluna, 4-Injetor, 5-Detector, 6-Saco com amostra de gás, 7-Computador

Figura 3.3: Cromatografia gasosa.

O gás é injectado no cromatógrafo após uma pequena purga, para remoção de ar no sistema. Ao passar pela coluna de empacotamento o percurso molecular é condicionado por factores estranhos às interações das moléculas com as fases móvel e estacionária, como o percurso irregular e o processo de difusão em torno das partículas do suporte associados às restrições de fluxo causadas pelo empacotamento. Estes factos condicionam o fluxo das moléculas através da coluna, resultando em diferentes tempos de retenção. Os resultados são, então, fornecidos sob a forma de picos associados ao tempo de retenção de cada molécula, sendo posteriormente convertidos (através de programa informático adequado) em percentagens volúmicas.

Com base na informação obtida com a análise cromatográfica, foi calculado o poder calorífico superior do gás seco ( $PCS_{gás\ seco}$ ), a produção de gás (PG) e o rendimento energético ( $\eta_E$ ), utilizando as equações 3.1, 3.2 e 3.3, respectivamente (Franco, 2000).

$$PCS_{gás\ seco} = X_{CO} \times 12625 + X_{H_2} \times 12750 + X_{CH_4} \times 39710 + X_{C_2H_4} \times 62930 + X_{C_2H_6} \times 69570 + X_{C_3H_8} \times 9752 + X_{C_4H_{10}} \times 128510 \quad (3.1)$$

Em que:

$PCS_{gás\ seco}$ : Poder calorífico superior do gás seco e sem azoto-(kJ/NL),

$X_i$ : Percentagem volúmica da espécie i-(% vol/vol),

As constantes, apresentadas, são os P.C.S. das várias espécies gasosas-(kJ/NL).

$$PG = \frac{\left( Q_{gás} \times \frac{273,15}{273,15 + T_a} \right)}{\dot{m}_{comb} \times \left( \frac{100 - (H_2O + C_z)}{100} \right)} \quad (3.2)$$

Em que:

PG: Produção de gás-(NL/g ssc),

$Q_{gás}$ : Caudal volúmico de gás- (L/min),

$T_a$ : Temperatura ambiente-(°C),

$\dot{m}_{Comb}$ : Caudal mássico de combustível sólido-(g/min),

$H_2O$ : Humidade do combustível sólido-(% m/m),

$C_z$ : Teor em cinzas do combustível sólido-(% m/m).

$$\eta_E = \frac{E_{gás}}{E_{comb}} \quad (3.3)$$

Em que:

$E_{gás}$ : Energia contida no gás à temperatura ambiente-(W),

$E_{comb}$ : Energia contida no combustível sólido-(W).

No Quadro 3.8, apresentam-se as características genéricas do cromatógrafo utilizado.

Quadro 3.8: Características do cromatógrafo.

Aspectos Técnicos	Características
Marca e modelo	HP, 6890
Unidade Central	Controlo electrónico de todos os pneumáticos Assistência GLP Protecção de memória contra falhas de corrente 6 Rampas 2 Detectores e 2 injectores
Sistema de Injecção	2 Injectores universais para colunas de enchimento com controlo electrónico de pressão.
Válvula de amostragem de gases	1 Válvula de amostragem de gases de 6 portas. 1 Válvula selectora de colunas ligada ao forno. Caixa para instalação de 2 válvulas automáticas com controlo de temperatura.
Detectores	Detector de Ionização de Chama (D.I.C.) com controlo electrónico de pressão. Detector de Condutividade Térmica (D.C.T.) com controlo electrónico de pressão.
Programa de aquisição de dados	<i>Chemstation Software</i> para CG. Inclui o controlo aquisição e tratamento de dados cromatográficos, métodos, relatórios, utilidades e Boas práticas de Laboratório. Módulo de <i>Software</i> para controlo, aquisição e tratamento de dados de um GC adicional
Computador e impressora	Pentium II, 64 Mb de memória RAM, 3 GB de disco rígido, monitor a cores de 15", CD-ROM, teclado e rato, Win 95. Printer Deskjet 690C
Acessórios	1 Coluna Poraparak Q-Hidrocarbonetos 1 Coluna Molecular Sives 5A-H, CO, CO <sub>2</sub> , N, O <sub>2</sub>
Gás de arraste	Argon
Temperatura do injector	150°C
Temperatura do detector	250°C

Antes da realização das corridas cromatográficas foi realizada uma calibração ao aparelho, de modo a garantir a correcta identificação dos compostos analisados.

### 3.5.2. Amostragem e quantificação de espécies de enxofre

A amostragem e quantificação do sulfureto de hidrogénio é baseada no método 11 E.P.A. utilizado para determinação de  $\text{H}_2\text{S}$  em correntes gasosas em refinarias de petróleo.

Durante cerca de 3 minutos, com um caudal de 2 a 3L/min e após ser submetido ao processo de limpeza (ciclone, frascos com lã de vidro, condensador e filtro de papel) uma fracção do gás de gasificação produzido passa, com auxílio de uma bomba, por um conjunto de borbulhadores (uma amostragem aos 10 minutos de ensaio-condições estacionárias).

Seguindo o método referido, são utilizados cinco borbulhadores (s1, s2...,s5) mergulhados num banho de gelo. O primeiro (s1) contem uma solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% (15mL), que irá reter o  $\text{SO}_2$ , o segundo (s2) está vazio e os restantes três contêm, cada um, uma solução acidificada de  $\text{CdSO}_4$  (15mL) (o  $\text{H}_2\text{S}$  presente na corrente amostrada irá reagir com o  $\text{CdSO}_4$ , originando  $\text{CdS}$ ).

Após passagem pelos borbulhadores o gás passa por um tubo com sílica, para retenção de humidade, por um contador de gás Magnol G2,5 e é libertado para a atmosfera.

A bomba encontra-se no fim da linha de recolha para evitar possíveis contaminações com algumas partículas ou alcatrões que tenham escapado ao sistema de limpeza, bem como de compostos de enxofre, preservando-se assim o equipamento.

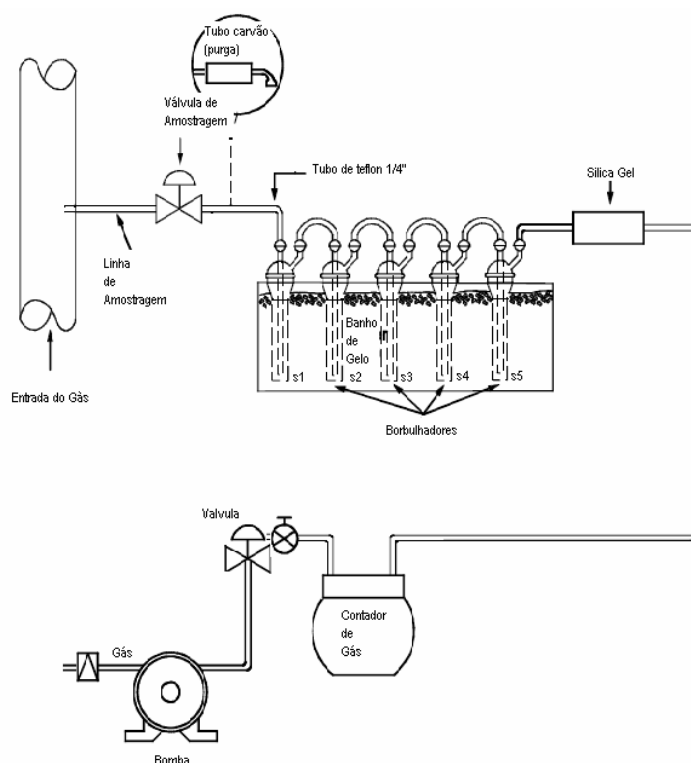


Figura 3.4: Montagem utilizada para captura de  $\text{H}_2\text{S}$  [E.P.A.].

Após a recolha, o conteúdo dos borbulhadores (s3 a s5) é vertido para um frasco, procedendo-se à lavagem dos mesmos com água desionizada afim de arrastar o remanescente. É, igualmente, recolhida uma amostra dos condensados e da lavagem do frasco de condensados bem como da lavagem do condensador, perfazendo um total de duas amostras, uma respeitante ao gás e outra aos condensados.

A fracção de enxofre retida nos condensados, na forma de  $\text{SO}_4^{2-}$ , é analisada através de electroforese capilar, seguindo o método 6500 E.P.A..

Para a quantificação de enxofre na forma de  $\text{H}_2\text{S}$ , na corrente gasosa, é preparada uma solução (0,01N) de  $\text{I}_2$  que é adicionada, juntamente com uma solução de  $\text{HCl}$  3M, ao frasco que contem a amostra, efectuando-se uma titulação com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01N até que a solução apresente uma tonalidade amarela clara, após o que são adicionados 4 mL de solução indicadora de amido mudando-se a coloração da solução para azul. A titulação é continuada até que se obtenha uma solução incolor.

Uma vez que não é objectivo descrever os métodos de quantificação, até porque é fornecida a indicação do método seguido e pretendendo-se, apenas, fazer uma explicação sucinta do

método, apresenta-se de seguida a equação 3.4, utilizada para calcular a concentração de H<sub>2</sub>S na corrente amostrada.

$$C_{H_2S} = 17,04 \times 10^3 \times \frac{(V_{IT} \times N_I - V_{TT} \times N_T)_{amostra} - (V_{IT} \times N_I - V_{TT} \times N_T)_{branco}}{V_{mstd}} \quad (3.4)$$

Em que:

C<sub>H<sub>2</sub>S</sub>: Concentração de H<sub>2</sub>S-(g/L),

N<sub>I</sub>: Normalidade da solução padrão I<sub>2</sub>-(g-eq/L),

N<sub>T</sub>: Normalidade da solução padrão de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,01N-(g-eq/L),

V<sub>mstd</sub>: Volume de amostra de gás nas condições padrão-(L),

V<sub>IT</sub>: Volume da solução I<sub>2</sub> usada na titulação-(~25mL),

V<sub>TT</sub>: Volume de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,01N usado na titulação-(mL).

Os resultados apresentados em termos de enxofre na fase gasosa e na fase líquida, são o resultado da média de duas quantificações.

### 3.5.3. Amostragem e quantificação de espécies de cloro

A amostragem do HCl é baseada no método 26 A E.P.A. para determinação de emissões de haletos de hidrogénio (Hx) e halogéneos a partir de fontes estacionárias, não permitindo distinguir a forma como o cloro está presente. Possibilita apenas uma quantificação do cloro global, assumindo-se que todo o cloro quantificado está sob a forma de HCl.

A quantificação de cloro na fase gasosa e na fase dos condensados, por seu turno, é feita recorrendo a electroforese capilar, de acordo com o método 6500 E.P.A..

Foram utilizados, para a amostragem, quatro borbulhadores (x1, x2...,x4), os dois primeiros (x1 e x2) contendo 15mL de H<sub>2</sub>O cada, o terceiro (x3) vazio e o quarto (x4) contendo sílica.



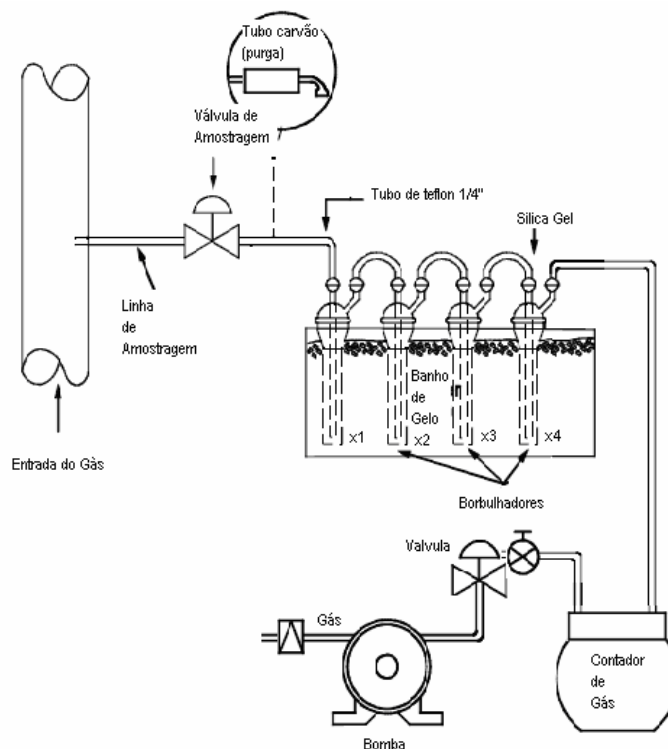


Figura 3.5: Montagem utilizada para captura de HCl [E.P.A.].

A amostragem é feita durante 3 minutos, sendo o caudal de gás amostrado (1 a 3L/min) controlado, por um contador Magnol G2,5. Para além do gás, são recolhidas amostras dos condensados, da lavagem do condensador e do frasco de recolha de condensados.

Existem, portanto, três amostras, uma respeitante aos condensados lavagem do condensador e lavagem do frasco de condensados e duas amostras dos borbulhadores x1 e x2.

A quantificação foi feita por electroforese capilar seguindo a lei de Lambert-Beer, utilizando o aparelho *Water Capillary Ion Analyzer* que possui um processador de dados específico (*Millenium CIA/CE-Capillary Ionic Analysis/Capillary Electrophoresis*) e que permite a determinação de rectas de calibração e o cálculo da concentração das amostras, etc.

Tal como no caso do enxofre, os resultados obtidos e apresentados ao longo da presente dissertação respeitantes ao cloro são resultantes da média de duas quantificações.

Apresenta-se de seguida a Figura 3.6, que ilustra o princípio de funcionamento de um aparelho de electroforese capilar.

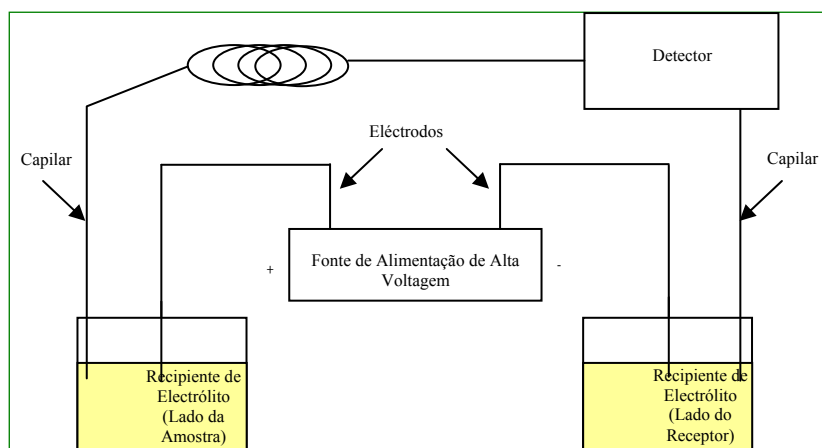


Figura 3.6: Princípio de funcionamento da electroforese capilar.

A concentração das espécies é calculada através das curvas de calibração, realizando-se ensaios de recuperação tendo critérios de aceitação/rejeição de 10% como garantia da qualidade dos resultados.

### 3.5.4. Quantificação de carbono, enxofre e cloro nos sólidos

A determinação de carbono e enxofre nas fracções sólidas produzidas nos vários ensaios foi efectuada através do equipamento LECO SC 144-DR (compatível com o método ASTM D 4239-2000), que permite determinar concentrações de enxofre acima de 0,1% até 90% e de carbono acima de 0,6% até 40%.

Este equipamento contém uma célula de infravermelhos para carbono e duas para o enxofre, nomeadamente uma para a gama alta de enxofre (superior a 4,5%) e uma para a gama baixa (inferior a 4,5%). O método baseia-se na libertação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{SO}_2$  e posterior quantificação por espectrometria de infravermelhos.

A temperatura elevada ( $1350^\circ\text{C}$ ) e o excesso de oxigénio introduzido, promovem reacções de oxidação-redução que conduzem à quebra de ligações e libertação de carbono e enxofre livres. Os gases formados passam, de seguida, por dois tubos com perclorato de magnésio, com um caudal de 3,5L/min, que absorve a humidade.

A calibração do aparelho é efectuada com materiais de referência da LECO e com materiais de referência calibrados, designadamente Carbonato de Cálcio LECO, CANSPEX 2003-3 (para o carbono), Carvão LECO 498-101 e Carvão LECO 407-101 (para o enxofre).

A curva de calibração é aceite quando o erro relativo para cada ponto experimental é inferior a 5%. Por outro lado os resultados obtidos são aceites quando a diferença absoluta entre os duplicados é de 0,64 e 0,08 para o carbono e enxofre respectivamente, sendo os resultados tratados sob a forma de média.

As amostras de resíduo carbonoso foram moídas com auxílio de um almofariz de ágata até ficarem sob a forma de pó bastante fino ( $\sim 250\mu\text{m}$ ), tendo sido recolhidas amostras de 0,1g de cada uma das fracções, as quais foram colocadas em barquinhas de porcelana posteriormente introduzidas no aparelho. Com uma duração média de 3min, cada análise é conduzida a  $1350^{\circ}\text{C}$ .

A quantificação de cloro nas cinzas e no resíduo carbonoso foi feita por lixiviação (de acordo com a norma EN 12457-2) e electroforese capilar. As amostras foram moídas até ficarem com uma granulometria reduzida ( $\sim 250\mu\text{m}$ ), tendo sido de seguida colocadas em contacto com o lixiviante (água-10L/kg $\pm 2\%$ ) com agitação, durante 24h. Após este período procedeu-se à filtração em vácuo (filtro de  $0,45\mu\text{m}$ ), tendo a fracção líquida sido analisada por electroforese capilar.

### **3.5.5. Determinação das espécies químicas nos sólidos**

Afim de determinar quais as espécies químicas que compõem o carbonizado e as cinzas de ciclone foi utilizada a difracção de raio x (DRX) que, embora permita identificar espécies químicas, não fornece informação quantitativa.

A DRX é uma técnica não destrutiva que fornece informação detalhada acerca da composição química e da estrutura cristalina de materiais. Um feixe de raios é dirigido para o cristal cujos átomos absorvem parte da radiação incidente reemitindo-a posteriormente (Chang, 1994). Os comprimentos de onda dos raios x têm a mesma ordem de magnitude do que as distâncias entre átomos ou iões numa molécula ou cristal ( $10^{-10}$  m). Um cristal difracta um feixe de raios

x que o atravessa produzindo feixes com ângulos específicos dependendo do comprimento de onda dos raios x, da orientação do cristal e da sua estrutura.

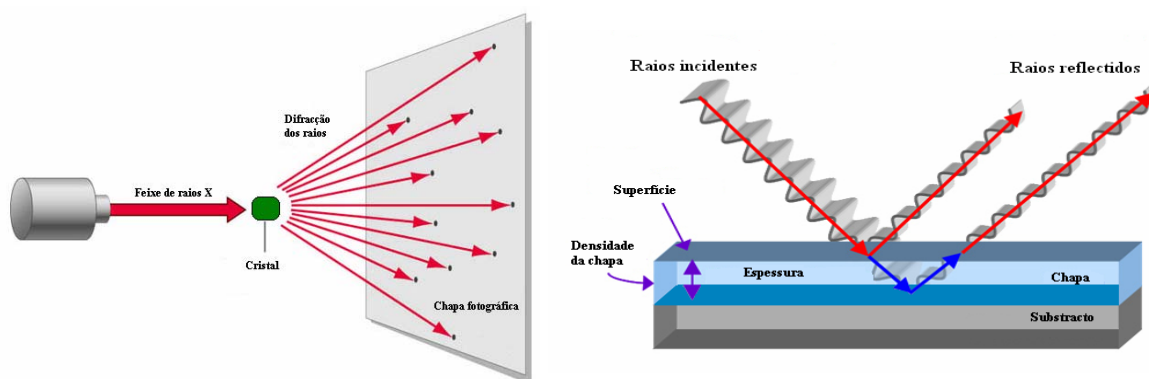


Figura 3.7: Princípio de funcionamento da difracção de raio-x [Chang, 1994].

A análise mineralógica, apresentada nesta dissertação, foi conseguida através da utilização de um difractómetro RIGAKU D/MAX IIC, existente no Laboratório de Caracterização de Materiais do DMTP/INETI, com goniómetro vertical e fonte de cobre  $K\alpha$ , com  $\lambda$  de 1,54 nm, operado com uma voltagem de 45 kV e uma intensidade de corrente de 20 mA. Foi utilizado um monocromador de grafite e velocidades de varrimento de  $2\theta$  de  $1,0^\circ/\text{min}$  entre  $5$  e  $105^\circ$ , com um passo de  $0,01^\circ$ .

A identificação dos difractogramas foi feita, considerando, geralmente os três picos principais, com recurso à base de dados de difracção Jade.

O equipamento em questão, para além de não possibilitar a análise de amorfos, apresenta um limite mínimo de quantificação de 4% (m/m), significando que os compostos identificados nos difractogramas são aqueles presentes em maior quantidade, não implicando a ausência de outros compostos ou espécies.

### 3.6. Simulação

O trabalho de simulação, que foi realizado com o FactSage 5.4 com recurso à base de dados FACT 53, seguiu duas abordagens distintas.

Por um lado, pretendeu-se avaliar o efeito da variação dos teores de alguns metais, da temperatura, RE e vapor na formação de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$ , numa perspectiva genérica, em que embora se tenha assumido a utilização de uma mistura combustível com 70% de C.D.R. e 30% de carvão foram testados cenários bastante mais abrangentes do que aqueles testados experimentalmente (por exemplo no estudo do efeito da temperatura trabalhou-se numa gama de 400 a 1150°C), permitindo uma visão global dos efeitos estudados e permitindo fazer uma comparação, inequívoca, com a bibliografia existente.

Por outro lado, foram recriados os ensaios realizados experimentalmente, com o intuito de confirmar os resultados obtidos e as explicações atribuídas como justificação dos fenómenos verificados (conferindo-lhe um maior grau de confiança).

Nos testes de simulação que pretenderam simular os ensaios realizados, as condições em termos de temperatura, pressão, caudais de oxigénio e vapor foram idênticas às utilizadas experimentalmente. Naqueles em que se fez um estudo teórico, genérico, foram consideradas como condições padrão uma mistura com 70% de C.D.R. e 30% de carvão, com um caudal de combustível de 6,3 g/min (em base húmida) o que corresponde aproximadamente a 5 g/min(ssc), com uma RE de 0,2 e uma razão vapor/caudal combustível (ssc) de 1.

De seguida apresentam-se as Figura 3.8 e 3.9, onde é possível observar alguns menus de entrada e saída do programa FactSage.

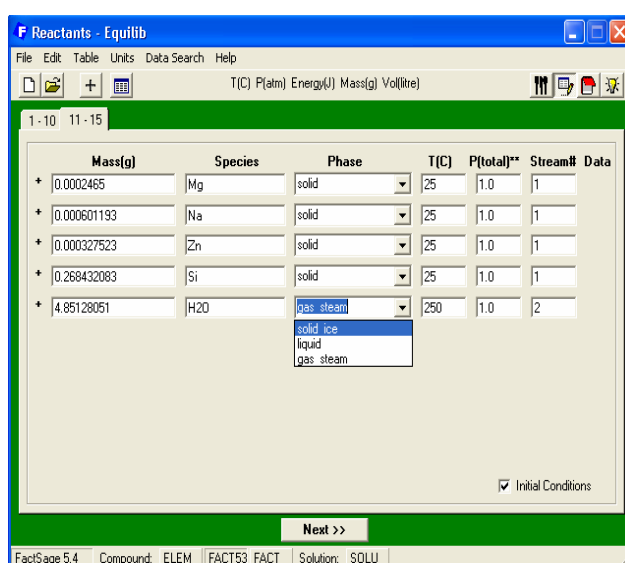


Figura 3.8: Exemplo de um menu de entrada do módulo de Equilíbrio do FactSage.

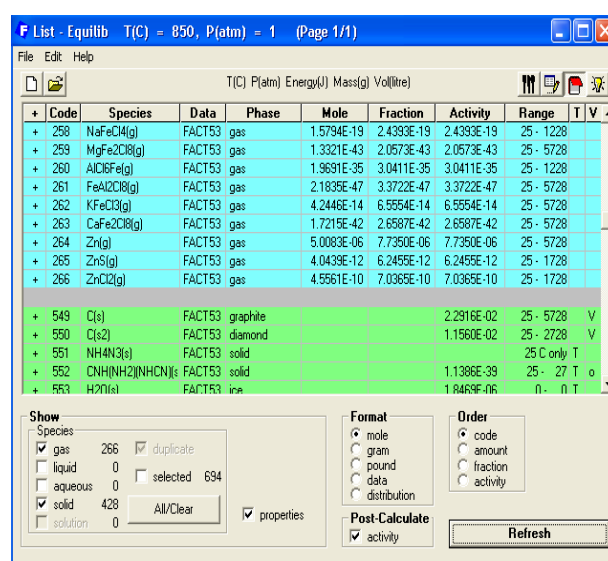


Figura 3.9: Exemplo de um menu de saída do módulo de Equilíbrio do FactSage.

Foi considerada a introdução de duas correntes de entrada, à pressão atmosférica: uma respeitante ao combustível e ao oxigénio a 25°C e outra respeitante ao vapor a 250°C. O gás produzido (saída) foi considerado em todas as situações como gás ideal, tendo sido escolhida a base de dados FACT 5.3 respeitante a espécies gasosas e espécies sólidas puras.

Todos os cenários resultaram num total de 694 espécies, tendo sido consideradas, para os cálculos realizados, aquelas cuja quantidade era igual ou superior a  $10^{-7}$  g.

## *Capítulo IV*

### **4. Apresentação e discussão dos resultados experimentais**

A apresentação e discussão dos resultados serão feitas de uma maneira gradual, começando-se pela apresentação de erros, desvios e testes de repetibilidade, passando para a caracterização do gás de gasificação, nomeadamente em termos da sua composição, do seu poder calorífico, do volume de gás produzido e da conversão energética.

Posteriormente será dada atenção ao efeito dos parâmetros operacionais (já referidos) na concentração de  $H_2S$  e  $HCl$  no gás, seguida da apresentação do estudo do efeito de diversos catalisadores na composição do gás e na formação de contaminantes.

#### **4.1. Validação de ensaios e resultados**

A validação dos resultados obtidos e dos ensaios realizados está intimamente relacionada com os desvios e erros associados a todo o trabalho experimental, justificando-se, portanto, a apresentação de uma secção onde seja prestada atenção a esta temática.

Nos pontos seguintes pretende-se dar, em primeiro lugar, destaque aos desvios da temperatura, dos caudais de oxigénio, combustível, vapor e azoto, relativamente ao teoricamente definido, de modo a poder fornecer uma ideia clara do controlo efectuado durante cada ensaio e do “cumprimento” das condições definidas teoricamente.

Pretende-se igualmente fornecer informação relativamente às oscilações verificadas em termos de pressão, na zona do leito e na zona do *freeboard*, não sendo feito, obviamente, nenhum tipo de comparação com valores teóricos, uma vez que estes não foram definidos.

Por fim é apresentado um estudo relativo à validação dos resultados obtidos, conseguida através de um estudo de repetibilidade.

### 4.1.1. Validação dos ensaios

Foi calculada a média (equação 4.1) das diversas leituras, relativas aos caudais de oxigénio, combustível, vapor e azoto (bem como relativamente à pressão e temperatura), durante cada ensaio, tendo-se calculado posteriormente a dispersão em relação à média em cada um dos pontos (desvio padrão-s) (equação 4.2), não se tendo aplicado nestes casos qualquer intervalo de confiança. Foi igualmente determinado o coeficiente de dispersão (equação 4.3).

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n} \quad (4.1)$$

Em que:

$\bar{x}$ : média aritmética da amostra,  
 $x_i$ : variável,  
n: tamanho da amostra.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (4.2)$$

$$\frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (4.3)$$

### Caudal de oxigénio

Na Figura 4.1 apresenta-se o desvio entre os caudais de oxigénio definidos teoricamente e os caudais reais, bem como são apresentadas as oscilações verificadas em cada ensaio.



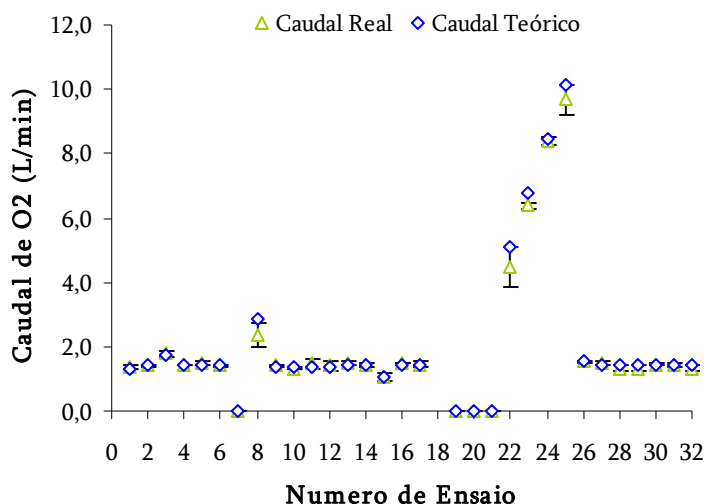


Figura 4.1: Comparação entre os valores reais e teóricos do caudal de oxigénio.

De uma forma genérica os resultados apresentados na Figura 4.1, parecem indicar que houve um controlo eficaz do caudal de oxigénio introduzido no reactor, uma vez que os valores reais são coincidentes com os valores teoricamente definidos, verificando-se pontos sobreponíveis ou situações em que a dispersão relativa aos valores reais inclui os valores teóricos. Por outro lado o valor máximo de coeficiente de variação foi de 14,8%, para o ensaio numero 8, o que significa que a dispersão em relação à média está contida no intervalo que foi considerado aceitável (até 15%).

### Caudal de combustível

Na Figura 4.2 é feita a comparação entre os valores teóricos e reais do caudal de combustível alimentado ao reactor de gasificação, considerando as quatro misturas de combustível utilizadas. Ao contrario das outras situações analisadas, e em resultado do caudal de combustível ser apenas determinado no fim do ensaio, não se realizando medições intermédias, os valores representados na Figura 4.2, não são respeitantes a ensaios individuais, mas sim a grupos de ensaios.

Neste sentido os grupos 1, 2, 3 e 4 correspondem a um conjunto de ensaios (5), realizados com 100% de C.D.R., 70% de C.D.R., 30% de C.D.R. e 100% de carvão, respectivamente.

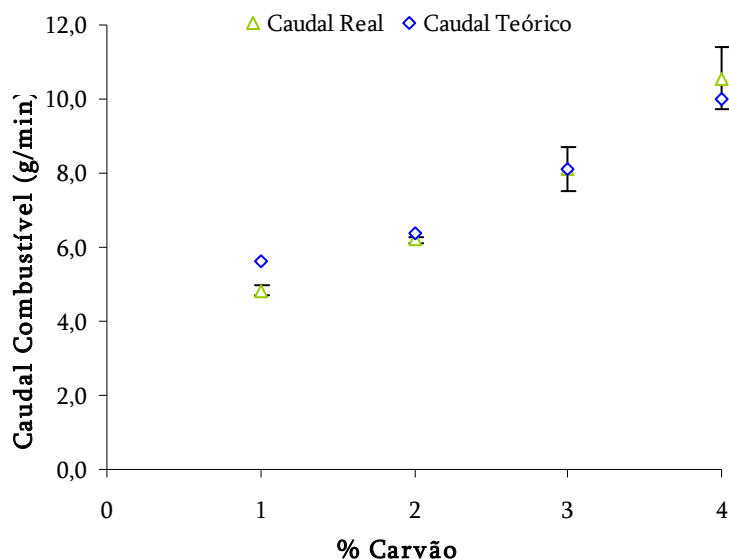


Figura 4.2: Comparação entre os valores reais e teóricos do caudal de combustível.

Por análise da Figura 4.2, verifica-se que em todas as situações consideradas, à excepção do grupo de ensaios 1, os caudais reais são coincidentes com os definidos teoricamente, verificando-se a existência de pontos sobreponíveis (grupo 3) e situações em que a dispersão relativa dos valores reais inclui os valores teóricos (grupos 2 e 4).

No que diz respeito aos ensaios do grupo 1, verifica-se que, embora não sejam coincidentes com aquilo que foi definido teoricamente, não houve oscilações significativas entre ensaios, significando que embora não se tenha cumprido o teoricamente definido (apesar de se registar apenas uma diferença de 0,8 g/min entre a média obtida a partir dos caudais reais alimentados e os valores teóricos), houve um controlo relativamente eficaz do caudal de combustível.

A expressão “controlo eficaz do caudal de combustível” ganhará mais significado pelo facto de se ter verificado que o valor máximo de coeficiente de variação foi de 8,0%, verificado no grupo de ensaios 4.

### Caudal de vapor

Na Figura 4.3 é feita a comparação entre os valores teóricos e reais do caudal de vapor alimentado ao reactor de gasificação.

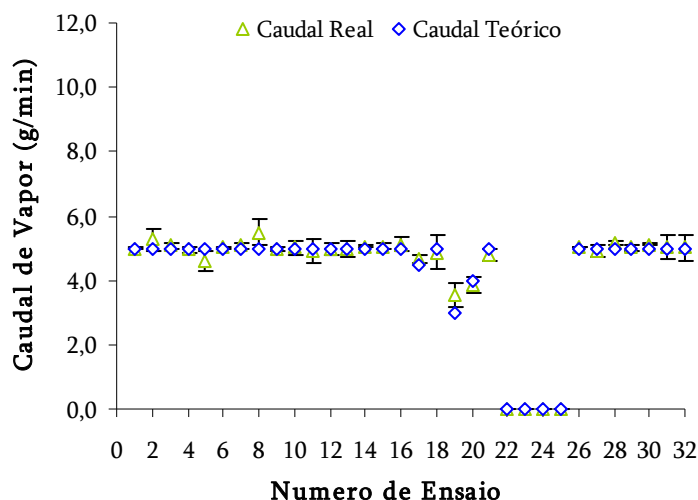


Figura 4.3: Comparação entre os valores reais e teóricos do caudal de vapor.

Tal como no caso do caudal de oxigénio, também parece verificar-se um controlo eficaz no caudal de vapor de água alimentado, uma vez que, por análise da Figura 4.3, é possível constatar que os valores reais são bastante próximos dos valores definidos teoricamente. As oscilações, relativas à média, verificadas em cada ensaio parecem, de igual forma, ser aceitáveis uma vez que o coeficiente de variação atingiu um máximo, 10,8%, no ensaio 18.

### Caudal de azoto

Comparativamente aos caudais de oxigénio e vapor, verificou-se que o controlo do caudal de azoto foi talvez o menos eficiente, uma vez que como se poderá constatar pela análise da Figura 4.4 nalguns ensaios (cerca de 13% dos ensaios considerados), nem os valores reais nem a dispersão associada à sua média incluem os valores teóricos.

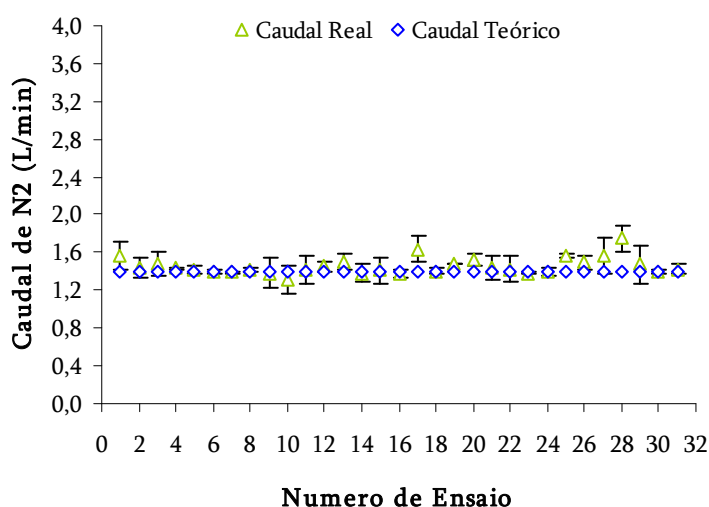


Figura 4.4: Comparação entre os valores reais e teóricos do caudal de azoto.

Contudo, embora existam indicações, nalguns ensaios, de um controlo menos eficaz do caudal de azoto (apesar do coeficiente de variação máximo ter sido de 13,3%, para o ensaio 29), os ensaios não foram considerados inválidos.

A aceitação dos ensaios prendeu-se com a assunção de que o azoto, sendo um inerte, não irá reagir durante o processo de gasificação, não tendo, portanto, influência directa na composição do gás nem na formação de contaminantes. No entanto, este facto não dispensa a necessidade do conhecimento rigoroso do caudal de azoto alimentado, uma vez que tem um papel fundamental na determinação do volume de gás produzido (para além do azoto auxiliar na alimentação do combustível).

## Pressão

Na Figura 4.5 é possível verificar as variações de pressão na zona do leito e do *freeboard* ao longo de cada ensaio, assim como é possível verificar as variações das pressões entre cada ensaio.

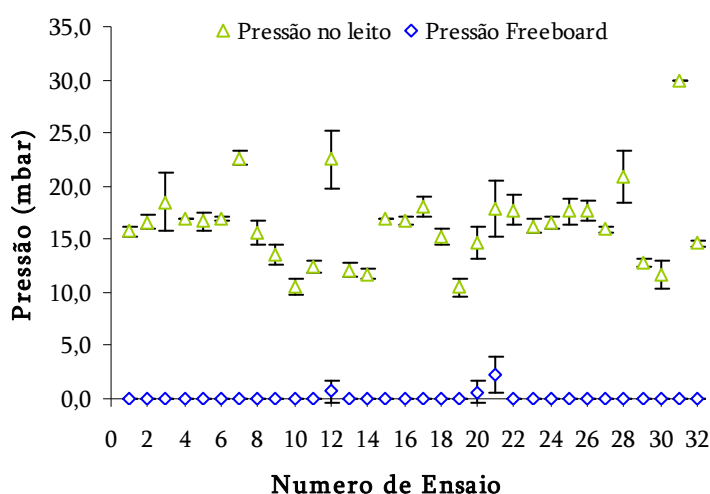


Figura 4.5: Variações de pressão na zona do leito e do *freeboard*.

A primeira observação prende-se com o facto da pressão na zona do *freeboard* não apresentar, em 91% dos ensaios considerados, variações quer entre ensaios quer durante cada ensaio. Os ensaios, 12, 20 e 21, que correspondem ao ensaio em que foi utilizado carbonato de potássio e a ensaios em que apenas foi utilizado vapor, respectivamente, apresentaram algumas variações em termos de pressão no *freeboard*, justificadas por ligeiras obstruções no ciclone e/ou na linha a jusante.

No que diz respeito à pressão na zona do leito verifica-se uma grande variação de ensaio para ensaio, que poderá estar associada, por exemplo, às diferentes condições experimentais utilizadas e ao facto de durante o período de realização de ensaios a instalação ter sofrido operações de manutenção, que implicaram o seu desmantelamento e a limpeza de injectores.

Por outro lado as variações verificadas ao longo de cada ensaio parecem não ter tido um significado tão marcado como a análise da Figura 4.5 parecerá indicar, uma vez que tendo em conta a dispersão relativamente à média em cada ponto, o coeficiente de variação atingiu um máximo de 14,9% no ensaio 21.

Por outro lado, as variações de pressão no leito durante o ensaio e entre ensaios, deverão ter uma influência reduzida nos resultados obtidos, uma vez que em todos os ensaios os valores de pressão se situarão na ordem dos milibars (mbar) (a variação máxima de pressão durante os ensaios verificou-se no ensaio 21, tendo sido de apenas 7mbar).

## **Temperatura**

O controlo de temperatura, tal como já referido, foi feito em três zonas específicas do reator: na zona inferior ao leito (ALeito), no leito (Leito) e no *freeboard*. Nas Figuras 4.6, 4.7, 4.8, apresenta-se a variação de temperatura, em cada ensaio e entre cada ensaio, relativamente à temperatura definida teoricamente para cada caso.

Ao contrário do apresentado nos pontos anteriores, no caso da temperatura, os dados apresentados são referentes apenas a 8 ensaios, uma vez que embora se tenha controlado e monitorizado a temperatura, em todos os ensaios realizados, não foi efectuado o registo, pois na maioria das situações não se verificou ao longo do ensaio qualquer oscilação de temperatura.

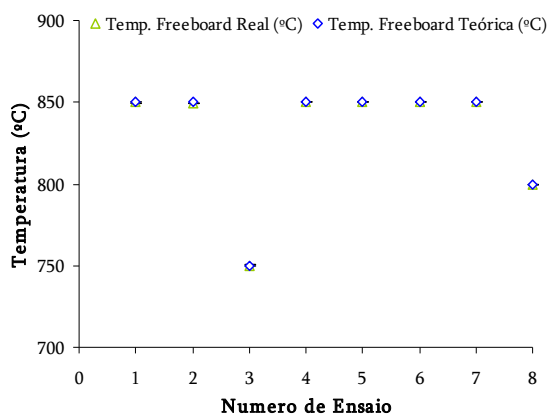


Figura 4.6: Variações de temperatura na zona do *freeboard*.

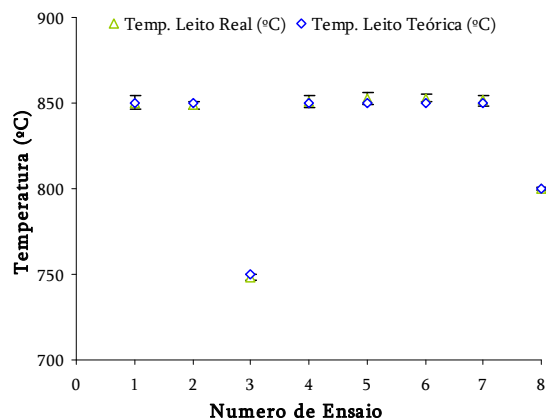


Figura 4.7: Variações de temperatura na zona do leito.

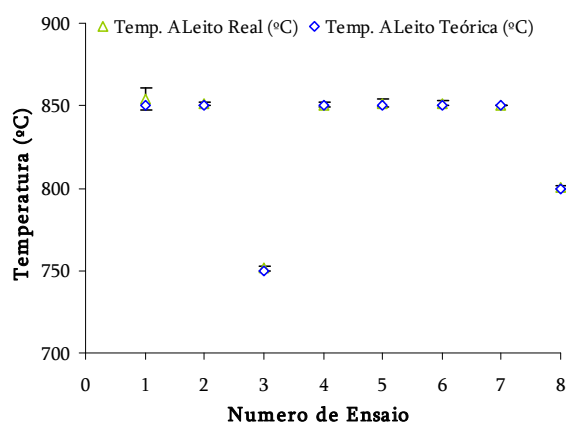


Figura 4.8: Variações de temperatura na zona abaixo do leito.

Pela análise das Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 é possível verificar que em todas as situações consideradas a temperatura real não apresentou desvios significativos relativamente à temperatura teoricamente definida e que a temperatura ao longo do reactor se manteve constante, o que permite concluir que houve um controlo efectivo da temperatura de reacção. Outro aspecto importante está relacionado com o coeficiente de variação que, em todas as situações, se situou em valores inferiores a 1%.

#### 4.1.2. Validação de resultados

Os resultados relativos à repetibilidade dos ensaios são o resultado de cinco réplicas. Com esta secção pretende-se apresentar uma visão global da repetibilidade dos ensaios, tendo o estudo, incidido na mistura CDR70CP30, a uma temperatura de 850°C, com uma razão de equivalência de 0,2 e um caudal constante de vapor de 5g/min.

Na Figura 4.9a apresentam-se os resultados obtidos para os teores de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{C}_n\text{H}_m$ . Com estes resultados pretende-se demonstrar a repetibilidade dos resultados no que diz respeito aos seus componentes maioritários e que conferem a esse mesmo gás as suas características particulares.

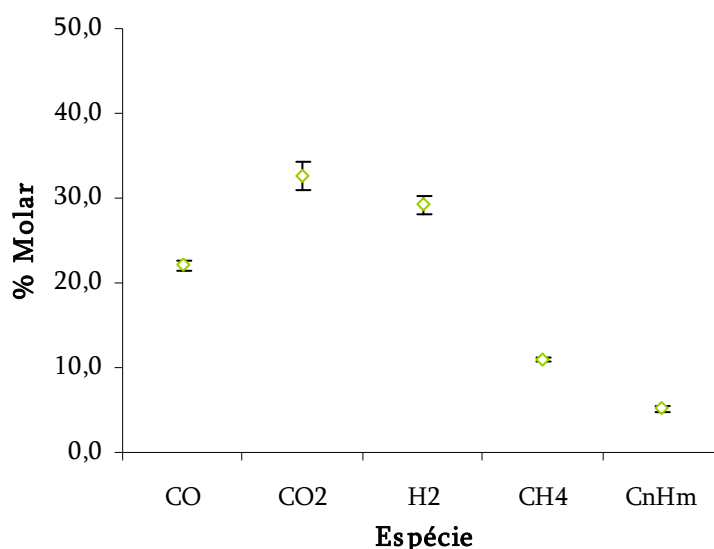


Figura 4.9a: Repetibilidade de resultados relativos aos componentes maioritários do gás.

Pela análise da Figura 4.9a o  $\text{CO}_2$  aparenta ter sido a espécie que apresentou maiores desvios relativamente à média, o que poderá estar associado a pequenas oscilações verificadas em termos de razão de equivalência. No entanto, foi o  $\text{C}_n\text{H}_m$  que apresentou maior coeficiente de variação (6,1%), enquanto no caso do  $\text{CO}_2$  o coeficiente de variação foi de 5,2%. Este facto parece sugerir que estas duas espécies são mais sensíveis, do que as restantes, às oscilações das condições operacionais. O  $\text{CO}$  e o  $\text{CH}_4$  parecem estar no extremo oposto, uma vez que o coeficiente de variação foi de 2,7% e 2,1% respectivamente.

Na Figura 4.9b apresentam-se os resultados obtidos para o  $\text{H}_2\text{S}$  e para o  $\text{HCl}$ , quer em ppmv, quer em grama por grama de combustível alimentado.

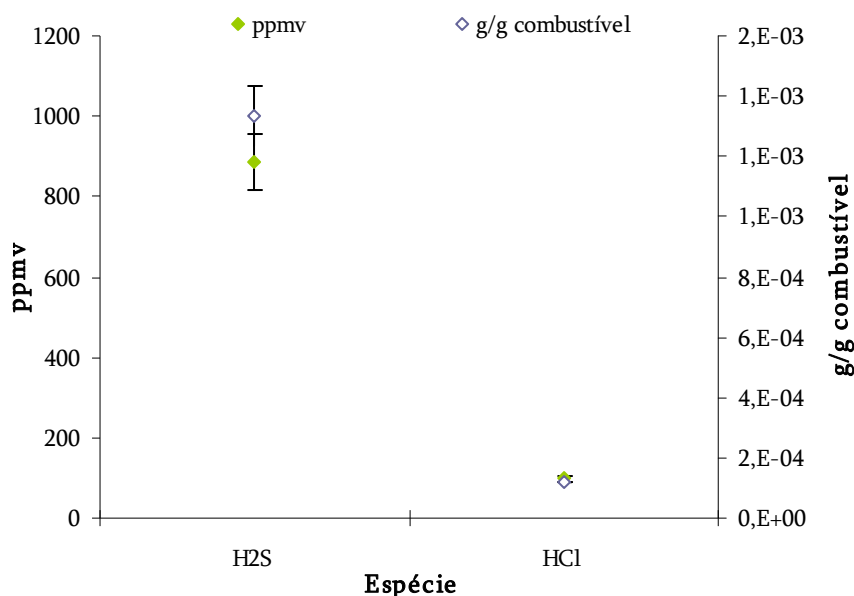


Figura 4.9b: Repetibilidade de resultados relativos ao H<sub>2</sub>S e HCl.

As variações observadas em termos de H<sub>2</sub>S e HCl foram mais significativas quando se considerou a sua concentração em ppmv, comparativamente à situação em que foram considerados os teores de cada uma das espécies relativamente à quantidade de combustível alimentado. Outro aspecto interessante, prende-se com o facto das variações observadas serem mais significativas para o caso do H<sub>2</sub>S do que para o caso do HCl. Se for considerado o coeficiente de variação, verifica-se que para o sulfureto de hidrogénio (em ppmv) o coeficiente toma o valor de 15,8%, ligeiramente acima do valor considerado, anteriormente, como o valor máximo aceitável (15%), no que diz respeito ao cloreto de hidrogénio (em ppmv) o coeficiente de variação é de 13,2%.

Por outro lado se for considerada a apresentação de resultados em g/g de combustível alimentado, verifica-se que o coeficiente de variação toma, para o caso do H<sub>2</sub>S, o valor de 14,8% e 4,8% para o caso do HCl.

Das duas espécies consideradas a que apresenta maiores desvios em relação à média é o H<sub>2</sub>S, independentemente da forma como os resultados forem apresentados.

De qualquer forma, consideram-se os resultados obtidos, quer em termos de compostos maioritários, quer em termos de H<sub>2</sub>S e HCl, como sendo repetíveis, nas condições estudadas. No entanto tendo em consideração a Figura 4.9a e a Figura 4.9b, bem como os resultados



apresentados relativamente ao controlo das condições experimentais e o facto de todos os resultados apresentados nesta dissertação serem o resultado da média de dois resultados experimentais será possível afirmar que os resultados apresentados apresentarão um elevado grau de confiança.

## **4.2. Efeito dos parâmetros operacionais na qualidade do gás**

Neste ponto pretende-se apresentar os efeitos dos parâmetros operacionais, composição da mistura combustível, temperatura e razão de equivalência, na composição do gás de gasificação, nomeadamente nos teores de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, bem como o efeito destes mesmos parâmetros no poder calorífico superior do gás, na produção de gás e no rendimento energético.

Os resultados apresentados nesta secção, e nas seguintes (bem como na secção respeitante ao estudo da repetibilidade), são respeitantes a um gás seco e sem inertes, em condições PTN, a fim de ser possível uma comparação entre os resultados obtidos. Todos os pontos apresentados nos gráficos são o resultado de uma média ponderada de dois resultados experimentais.

### **4.2.1. Efeito da composição da mistura combustível**

Para uma RE constante (0,2), uma temperatura de 850°C e uma razão vapor/combustível (ssc) de 1, o efeito do aumento da quantidade de carvão alimentado na composição do gás produzido é apresentado na Figura 4.10.

È possível verificar que o aumento de carvão, de 0 a 100%, se traduziu num decréscimo de cerca de 12% na concentração de CO, 31% na concentração de CH<sub>4</sub> e 54% na concentração de C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>. Por outro lado a mesma variação na quantidade de carvão provocou um aumento de 35% na concentração de H<sub>2</sub>, não se tendo verificado, nas condições utilizadas, variação digna de registo em termos da concentração de CO<sub>2</sub>, que se manteve sensivelmente constante.

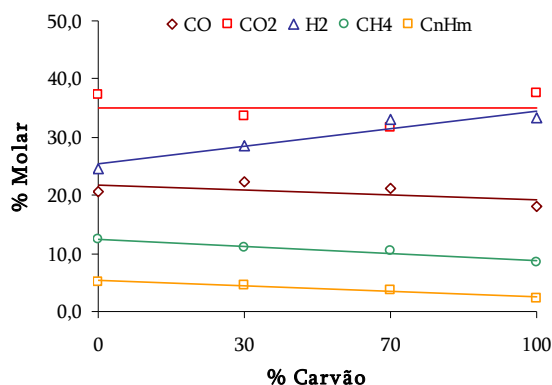


Figura 4.10: Efeito da variação da quantidade de carvão na composição do gás.

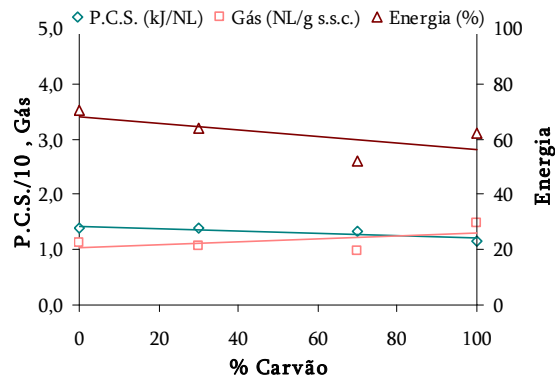


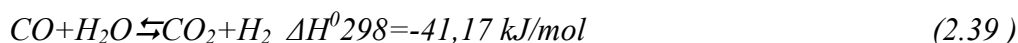
Figura 4.11: Efeito da variação da quantidade de carvão nos parâmetros de gasificação.

O decréscimo verificado na concentração de hidrocarbonetos, com o aumento da quantidade de carvão, parece estar relacionado com o decréscimo da percentagem de C.D.R., e consequentemente de plásticos, na mistura combustível. Na realidade o decréscimo da concentração de hidrocarbonetos, em especial CH<sub>4</sub>, é mais acentuado quando a quantidade de carvão aumenta de 70% para 100%, o que de alguma forma corrobora a afirmação anterior.

Devido aos níveis de carbono fixo mais elevados no carvão e à presença de vapor de água é provável que o aumento de carvão favoreça a reacção *water gas*, na qual é produzido CO e H<sub>2</sub>, pelo consumo de C (reacção 4.1).



Contudo, deverão existir outras reacções, que justifiquem o decréscimo de CO, com o aumento da quantidade de carvão. Uma das reacções que deverá contribuir para tal facto é a *water gas-shift* (reacção 2.39), onde o CO reage com o vapor de água gerando-se CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.



Por análise da Figura 4.11, é possível verificar um decréscimo do valor de P.C.S. do gás produzido, passando de 1,4 kJ/NL quando apenas se utilizou C.D.R. para 1,1 kJ/NL quando apenas foi gasificado carvão, o que deverá estar associado ao decréscimo verificado na concentração de hidrocarbonetos no gás produzido. Na realidade, verifica-se que quanto maior é a quantidade de C.D.R. na mistura combustível alimentada, e portanto maior é a

quantidade de plástico, maior é a concentração de hidrocarbonetos no gás e mais elevado é o poder calorífico do gás.

Embora tenha sido verificada uma variação de 21% no P.C.S. do gás produzido quando o carvão foi totalmente substituído por C.D.R., não se considera que este parâmetro seja, nas condições operacionais utilizadas, muito sensível à composição física da mistura combustível.

A conversão energética sofreu um decréscimo de 12% com o aumento da quantidade de carvão na mistura combustível. Este facto poderá ser explicado pelo efeito, combinado, do decréscimo do poder calorífico do gás produzido com o aumento do conteúdo energético associado ao combustível alimentado.

Os resultados obtidos quer em termos de composição de gás quer em termos do poder calorífico, conversão energética e produção de gás estão de acordo com os resultados obtidos por diversos autores como Dias. (2006<sup>a</sup>) durante os ensaios de co-gasificação de misturas idênticas à utilizada e em condições semelhantes.

Também, André *et al.* (2002) e Pinto *et al.* (2002) verificaram que a presença de plásticos (PE) em sistemas de gasificação com biomassa conduz a um aumento da concentração de H<sub>2</sub> e a um decréscimo de CO, bem como constataram que durante a gasificação de plásticos e carvão, o aumento de carvão conduziu a um aumento de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e a um decréscimo de hidrocarbonetos.

Por outro lado, os resultados obtidos estão bastante próximos daqueles obtidos por André *et al.* (2002), durante a gasificação de carvão e biomassa, em que o aumento da quantidade de carvão conduziu a um incremento de H<sub>2</sub>, a uma redução de CO e hidrocarbonetos e a concentrações constantes de CO<sub>2</sub>.

#### **4.2.2. Efeito da temperatura**

Os resultados obtidos para o efeito da variação da temperatura entre 720 e 900°C, para uma mistura de 70% C.D.R e 30% carvão (5 g/min ssc), uma RE de 0,2 e um caudal de vapor constante de 5 g/min são apresentados na Figura 4.12.

O aumento de temperatura, nas condições referidas, conduziu a um decréscimo na concentração de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> de 19%, 23%, 7,3% e 73% respectivamente, enquanto a concentração de H<sub>2</sub> aumentou cerca de 158% (de 13% (v/v) quando a temperatura foi de 720°C para 35% (v/v) quando se utilizou a temperatura de 900°C).

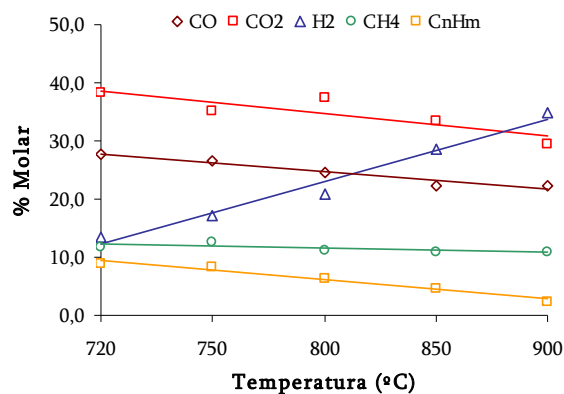


Figura 4.12: Efeito da variação da temperatura na composição do gás.

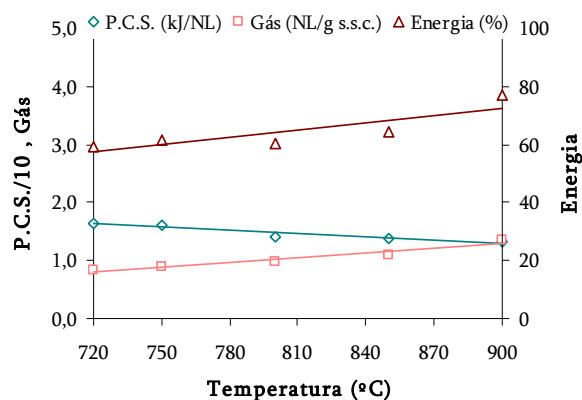
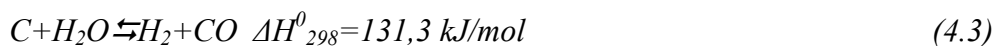
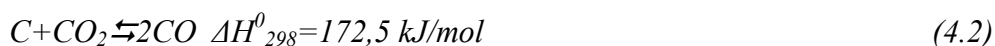


Figura 4.13: Efeito da variação da temperatura nos parâmetros de gasificação.

Os resultados apresentados são semelhantes, em termos de tendências, aos obtidos para a gasificação de biomassa com ar e vapor por Corella *et al.* (1991) e Wang *et al.* (1992). Também, Franco *et al.* (2003) obtiveram resultados semelhantes para a gasificação de biomassa, Pinto *et al.* (2003) para a gasificação de misturas de pinho, plástico e carvão e Dias. (2006<sup>a</sup>) para mistura de C.D.R. com carvão.

No processo de gasificação existem fundamentalmente reacções endotérmicas. O aumento de temperatura deverá, portanto, favorecer reacções endotérmicas como as reacções 4.2 e 4.3 e, mesmo, reacções ligeiramente exotérmicas como a reacção 2.39.

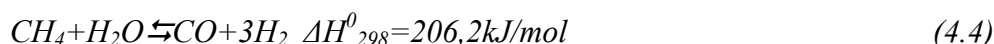


O favorecimento destas reacções com o aumento da temperatura, ajuda a explicar o aumento verificado relativamente à concentração de H<sub>2</sub>, bem como as variações verificadas nos teores de CO.

Uma vez que a reacção *water-gas shift* (2.39) tem um papel determinante acima de 700°C e tendo sido utilizado vapor de água, é expectável que esta reacção tenha grande influência na redução do CO e no aumento de H<sub>2</sub> (Franco *et al.*, 2003).

O decréscimo de CO<sub>2</sub> com o aumento de temperatura poderá estar relacionado com o aumento de importância da reacção 4.2 o que poderá, de algum modo, ser corroborado pelo facto do aumento de temperatura ter conduzido a um decréscimo da retenção de carbono no resíduo carbonoso, em especial a partir de 750°C e até 900°C (o teor em carbono decresceu de 0,31g/g carbonizado para cerca de 0,17g/g carbonizado), indicando um crescente envolvimento do carbono nas diversas reacções que ocorrem no gasificador.

Outro aspecto relevante a destacar é o facto do aumento da temperatura contribuir para a redução da concentração de hidrocarbonetos. Tal facto, poderá estar associado à decomposição dos plásticos, originando parafinas e oleifinas que, por sua vez, são degradadas por acção térmica em H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e outros hidrocarbonetos (Ponzio *et al.*, 2005).



De acordo com Lv *et al.* (2004) o princípio de Le Chatelier, que relaciona o aumento da temperatura com a deslocação do equilíbrio no sentido dos reagentes em reacções exotérmicas e com a deslocação do equilíbrio no sentido dos produtos de reacção em reacções endotérmicas, parece poder ser aplicado ao serem consideradas igualmente reacções de *steam reforming* como responsáveis pelo aumento do H<sub>2</sub> e decréscimo de CH<sub>4</sub>.

O aumento de temperatura entre 720 e 900°C, conduziu a um decréscimo do P.C.S. do gás de cerca de 20% e a um aumento da produção de gás e da conversão de energia de 75% e de 30%, respectivamente (Figura 4.13).

Os resultados estão de acordo com os resultados obtidos por autores como Franco *et al.* (2003). O aumento da produção de gás com o aumento da temperatura pode ser explicado por razões termodinâmicas, uma vez que o aumento da temperatura favorece a formação de produtos gasosos durante os passos de pirólise e desvolatilização, bem como durante o *cracking* e *reforming* dos alcatrões e durante as reacções endotérmicas de gasificação do

carbonizado (Bingyan *et al.*, 1992, Herguido *et al.*, 1992, Franco *et al.*, 2003 e André *et al.*, 2005).

O decréscimo do P.C.S. verificado com o aumento da temperatura parece estar relacionado, fundamentalmente, com a diminuição da concentração de hidrocarbonetos (Ponzio *et al.*, 2005), enquanto o comportamento verificado para a conversão energética poderá estar associado à maior produção de gás.

#### 4.2.3. Efeito da razão de equivalência

Na Figura 4.14 apresentam-se os resultados relativos à variação da RE entre 0,0 e 0,4 na composição do gás produzido pela gasificação de uma mistura de 70% de C.D.R. e 30% de carvão (5 g/min ssc), à temperatura constante de 850°C e com um caudal de vapor de 5 g/min.

Os resultados apresentados demonstram um óbvio aumento na concentração de CO<sub>2</sub> (cerca de 210%), com o aumento da RE, enquanto as concentrações de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> sofreram um decréscimo de 61%, 54% e 42%, respectivamente. No que diz respeito ao CO verificou-se, nas condições utilizadas, uma ligeira tendência de aumento da sua concentração com o aumento da RE entre 0,0 e 0,2, tendo-se verificado de seguida um decréscimo de 37%.

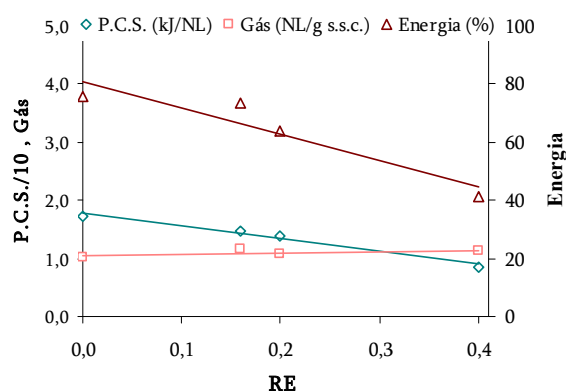
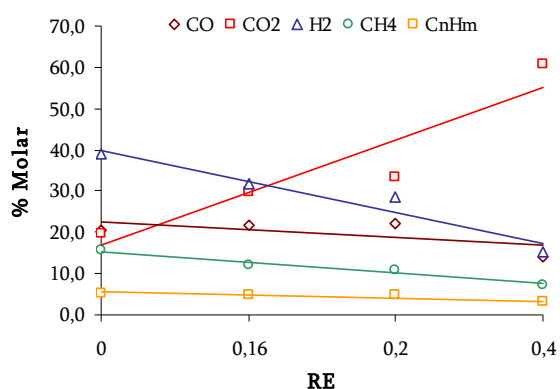


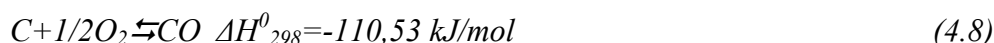
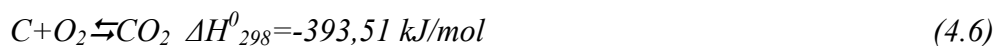
Figura 4.14: Efeito da variação da RE na composição do gás.

Figure 4.15: Efeito da variação da RE nos parâmetros de gasificação.

Certos autores referem que o aumento do caudal de oxigénio conduz a um aumento dos teores em CO<sub>2</sub> e CO e uma diminuição de H<sub>2</sub> e dos hidrocarbonetos incluindo o CH<sub>4</sub> na gama de RE entre 0,0 e 0,6 (Pinto *et al.*, 2003 e André *et al.*, 2005).

Os resultados obtidos são semelhantes aos publicados por Na *et al.* (2003), que realizaram estudos de gasificação de C.D.R. densificado com oxigénio, bem como os resultados apresentados por Dias. (2006<sup>a</sup>) para misturas de C.D.R. com carvão.

Os resultados verificados são, possivelmente, justificados pela importância crescente, com o aumento da quantidade de oxigénio, das reacções de oxidação. Muito embora para valores de RE entre 0,0 e 0,2, a combustão parcial possa ser importante, devido à ligeira tendência de aumento dos teores de CO, para RE superior a 0,2, a oxidação parcial perderá importância (uma vez que os teores de CO diminuem e os de CO<sub>2</sub> continuam a aumentar), devido ao incremento de oxigénio no sistema.



A ocorrência das reacções 4.6, 4.7 e 4.8 e o seu favorecimento com o aumento da RE, é também justificável, pelo nítido decréscimo na produção de resíduo carbonoso, bem como da redução do teor em carbono no resíduo carbonoso (verificou-se um teor de carbono de 0,45g/g de carbonizado quando a RE foi igual a 0,0 e de 0,02g/g de carbonizado quando foi utilizada uma RE de 0,4), por outro lado verificou-se um aumento da massa de líquidos condensáveis produzidos (de 161g para 244g) com o aumento da RE (seguindo a reacção 4.7).

Um aspecto curioso, não verificado por Dias. (2006<sup>a</sup>) mas constatável através dos resultados obtidos e apresentados na Figura 4.14, é o facto desses mesmos resultados estarem de acordo com os obtidos por Wang *et al.* (1992) e Lv *et al.* (2004), que verificaram dois comportamentos diferentes na composição do gás com o aumento da RE entre 0,19 e 0,27.

De facto, estes autores verificaram que o aumento da RE entre 0,19 e 0,23 tem um efeito, que designaram, positivo, ou seja as reacções de oxidação parecem não ser muito importantes, contudo o aumento de RE de 0,23 até 0,27 conduz a um aumento da importância das reacções de oxidação, aumentando a concentração de CO<sub>2</sub> e diminuindo a concentração, por exemplo, de hidrocarbonetos.

Na realidade os resultados obtidos demonstram que as variações de concentração das diversas espécies consideradas não são muito significativas para RE inferiores a 0,2, ganhando importância para RE superiores.

Pela análise da Figura 4.15, é possível verificar que o aumento na RE de 0,0 a 0,4 conduziu a um aumento de 10% no volume de gás produzido (devido ao grande aumento da produção de  $\text{CO}_2$ ), e um decréscimo de 50,4% no P.C.S. do gás e de 46% na conversão energética.

O decréscimo verificado para o P.C.S. estará associado, fundamentalmente, ao decréscimo dos teores de hidrocarbonetos no gás, que actuam como reagentes nas reacções de oxidação, bem como à oxidação do carbono, formando  $\text{CO}_2$ . As variações verificadas a nível da produção de CO e  $\text{CO}_2$ , associadas às variações na produção das restantes espécies, poderão ser a justificação mais plausível para as variações na produção de gás. O decréscimo da conversão energética parece dever-se ao efeito combinado do aumento da produção de gás e do decréscimo do P.C.S. do gás produzido.

### **4.3. Efeito dos parâmetros operacionais na concentração de $\text{H}_2\text{S}$**

Nesta secção serão apresentados os resultados relativos ao efeito da composição da mistura, temperatura, RE e vapor na concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  na corrente gasosa, após o sistema de condensação e lavagem do gás. Será dada, igualmente, atenção à retenção de enxofre na fracção sólida (carbonizado e cinzas de ciclone) bem como à retenção de enxofre no sistema de condensação, fracção líquida, como forma de explicação das variações observadas na concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  no gás, sempre que se considere necessário.

#### **4.3.1. Efeito da composição da mistura combustível**

O aumento da quantidade de carvão na mistura combustível conduziu a um aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  no gás, de 320 para 2681 ppmv e a uma redução da conversão de enxofre do combustível em  $\text{H}_2\text{S}$  de 77% para 36% (Figura 4.16).



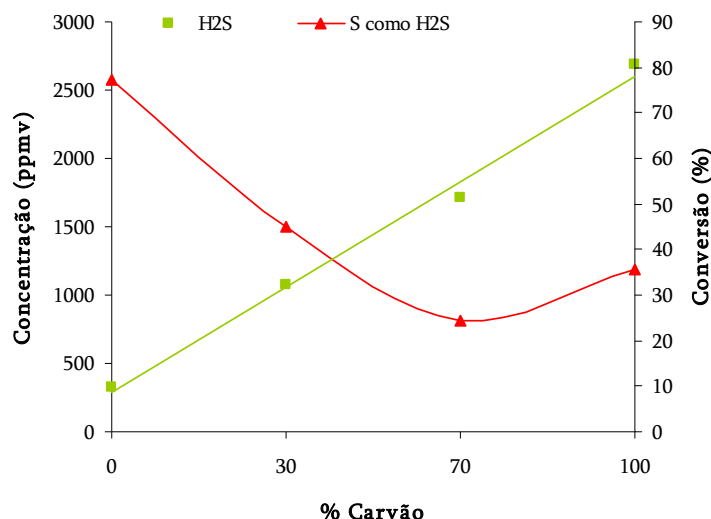


Figura 4.16: Efeito da variação da quantidade de carvão na concentração de  $H_2S$ .

O aumento da concentração de  $H_2S$  com o aumento da quantidade de carvão parece ser justificável pelo facto do carvão apresentar maiores teores de enxofre em comparação com o C.D.R., significando que deverá existir uma relação, directa, entre os teores de enxofre no combustível e a concentração de  $H_2S$  no gás, confirmando-se deste modo as observações de Kuramochi *et al.* (2005).

Por outro lado, o facto de se ter verificado uma maior conversão de enxofre do combustível em  $H_2S$  quando apenas foi utilizado C.D.R. poderá indicar que este combustível possui maiores teores de enxofre volátil do que o carvão, sendo concordante com o facto do C.D.R. utilizados apresentarem níveis mais elevados de matéria volátil (Quadro 3.3).

Khan (1989) relacionou a distribuição de enxofre nos produtos da desvolatilização de carvão com as diferentes formas sob as quais pode ser encontrado o enxofre, referindo que o enxofre retido nos sólidos estará relacionado com o enxofre pirítico, a formação de  $H_2S$  estará relacionada com o enxofre orgânico e o enxofre nos líquidos com o enxofre total.

A relação estabelecida por Khan (1989) parece ser confirmada pelos resultados obtidos, uma vez que a conversão de enxofre do combustível em  $H_2S$  foi superior quando apenas se utilizou C.D.R. onde a maioria do enxofre presente é enxofre orgânico (69,7% (m/m)) por oposição ao carvão onde a maioria está presente como enxofre pirítico (42,6% (m/m)).

Tendo em consideração as diferentes formas de enxofre presentes nos combustíveis (Quadro 3.5), o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  com o aumento de carvão, embora seja perfeitamente justificável pelo facto do carvão, como já foi referido, apresentar maiores níveis de enxofre, poderá estar, também, relacionado com a atmosfera reaccional e com o facto do aumento do carvão possuir maiores níveis de enxofre pirítico do que os C.D.R..

De acordo com Ma *et al.*, (1989), Ibarra *et al.*, (1994) e Telfer *et al.*, (1998) a decomposição da pirite e formação de  $\text{H}_2\text{S}$  (reacções 2.12 e 2.13) é favorecida por atmosferas ricas em  $\text{H}_2$ .

Considerando o trabalho experimental realizado e os resultados obtidos verifica-se que o aumento de carvão se traduziu, não só no aumento de enxofre pirítico no sistema, como também num aumento da produção de  $\text{H}_2$ , ao mesmo tempo de se verificou um aumento da produção de  $\text{H}_2\text{S}$ .

A maior conversão de enxofre em  $\text{H}_2\text{S}$ , em situações em que se utilizaram menores teores de carvão, poderá estar, igualmente, relacionada, com menores taxas de retenção de enxofre na fracção sólida. Na Figura 4.17, é possível verificar que o aumento do teor de carvão, para além de ter conduzido a um aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ , conduziu a um aumento da retenção de enxofre quer no resíduo carbonoso (RC) quer nas cinzas de ciclone (C).

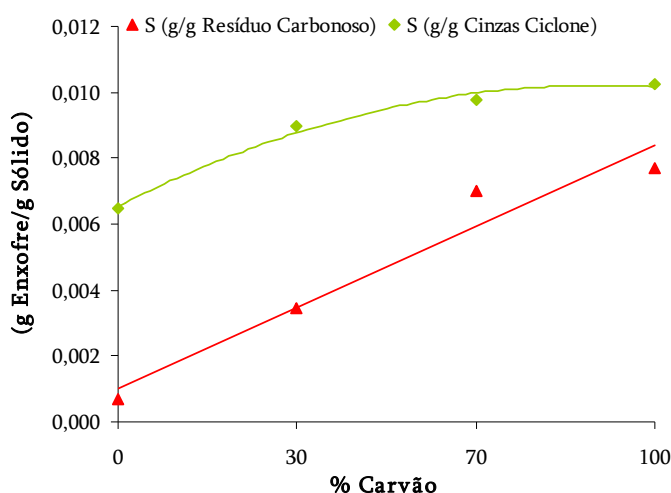


Figura 4.17: Efeito da variação da quantidade de carvão na retenção de enxofre nos sólidos.

Assim, parece de facto que a redução da conversão de enxofre em  $\text{H}_2\text{S}$  para maiores teores de carvão deverá estar, também, relacionada com a maior retenção de enxofre com a fracção

sólida, que por sua vez, e de acordo com autores como Attar, 1978, poderá estar relacionada com a presença de alguns metais que, ao se ligarem ao enxofre, evitam a sua libertação como  $\text{H}_2\text{S}$ .

A esta maior retenção de enxofre no carbonizado, com o aumento dos teores de carvão no combustível, não será alheia a presença dos metais no combustível. Considerando os teores de metais no combustível apresentados no Quadro 3.4, verifica-se que o aumento de carvão terá conduzido a um aumento dos teores de Fe, K, Mg e Zn, que de acordo com a pesquisa bibliográfica realizada deverão desempenhar um importante papel na retenção de enxofre na fracção sólida.

Na Figura 4.18 apresenta-se, em forma de síntese do que foi referido, uma distribuição do enxofre pelas diferentes fracções, relativamente ao enxofre alimentado com o combustível.

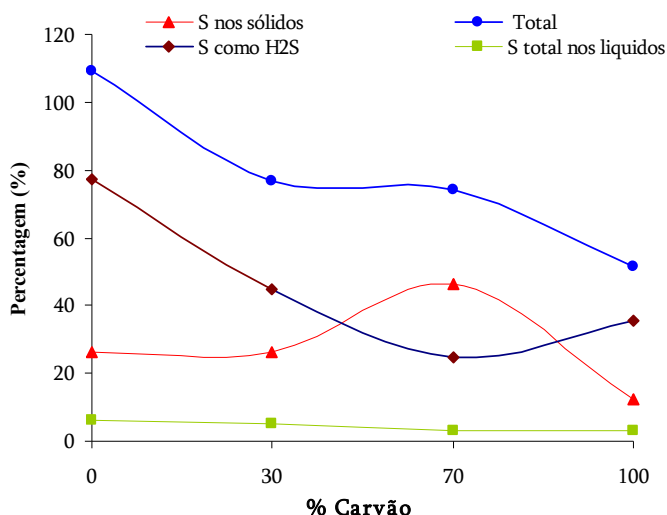


Figura 4.18: Efeito da variação quantidade de carvão na taxa de recuperação de enxofre (face à entrada).

Por um lado, os resultados apresentados permitem verificar que nas condições utilizadas, e independentemente da quantidade de carvão alimentada, a percentagem de enxofre retida nos líquidos, face ao alimentado, não sofre variações significativas, para além de ter pouco significado, uma vez que representa, em média, 4,5% do enxofre alimentado. Este aspecto poderá significar, por um lado, que o facto de se fazer a amostragem do  $\text{H}_2\text{S}$  depois do sistema de condensação não conduz a uma subestimativa, pelo menos significativa, da concentração desta espécie, e por outro que apenas o arrefecimento do gás não tem um efeito importante na remoção de enxofre na corrente gasosa.

Outro aspecto a considerar prende-se com a taxa de recuperação do enxofre (face à entrada). Sendo visível um decréscimo com o aumento dos teores de carvão, será possível referir que o aumento de carvão deverá ter conduzido à formação de outras espécies gasosas de enxofre, como  $\text{CS}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{SO}_x$  entre outras, não quantificadas neste trabalho, uma vez que por exemplo no ensaio CDR0CP100, apenas 51% do enxofre alimentado foi “recuperado”.

Considerando apenas o ensaio com 100% de C.D.R. as taxas de recuperação e a especiação do enxofre parecem estar de acordo com as obtidas por outros autores. Na realidade, verificou-se que 26,1% do enxofre alimentado foi recuperado na fracção sólida (cinzas de ciclone e carbonizado) e 83,3% do enxofre foi libertado para a fase gasosa ( $\text{H}_2\text{S}$  e enxofre retido nos líquidos), que são valores bastante próximos daqueles obtidos por Van Paasen *et al.* (2006) para a gasificação de biomassa (em que 70 a 90% do enxofre passou à fase gasosa) e para a gasificação de C.D.R. (em que 50 a 60% passaram à fase gasosa, 10 a 30% ficaram na fase sólida)

Também por observação da taxa de recuperação será possível afirmar que o  $\text{H}_2\text{S}$  será a espécie de enxofre dominante nos gases, aquando da utilização de misturas de C.D.R. e carvão até uma percentagem de 70% de carvão, uma vez que nestas situações e no máximo o balanço ao enxofre não foi fechado por 24%, e que, portanto, mesmo que todo este enxofre correspondesse, na totalidade, a espécies de enxofre na forma gasosa, que não o  $\text{H}_2\text{S}$ , representaria uma quantidade inferior à de  $\text{H}_2\text{S}$ .

No que diz respeito ao ensaio com 100% de carvão, considera-se que, embora não tenha sido determinado o destino de cerca de 49% do enxofre alimentado, o  $\text{H}_2\text{S}$  poderá ser a espécie de enxofre dominante, uma vez, que por um lado, 35% do enxofre foi convertido em  $\text{H}_2\text{S}$  e por outro lado os restantes 49% deverão ser repartidos por diversas espécies de enxofre na fase gasosa e mesmo pelas fracções sólidas e líquidas.

#### **4.3.2. Efeito da Temperatura**

Para a mistura CDR70CP30, com uma RE de 0,2 e um caudal de vapor constante de 5 g/min, o aumento da temperatura entre 720 e 850°C conduziu a um aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  de 808 ppmv para 1081 ppmv, bem como a um aumento da conversão de enxofre em  $\text{H}_2\text{S}$  de

27% para 45%, enquanto o aumento de temperatura entre 850 e 900°C conduziu a um decréscimo da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  para 863 ppmv e um decréscimo, pouco significativo, da conversão para 42% (Figura 4.19).

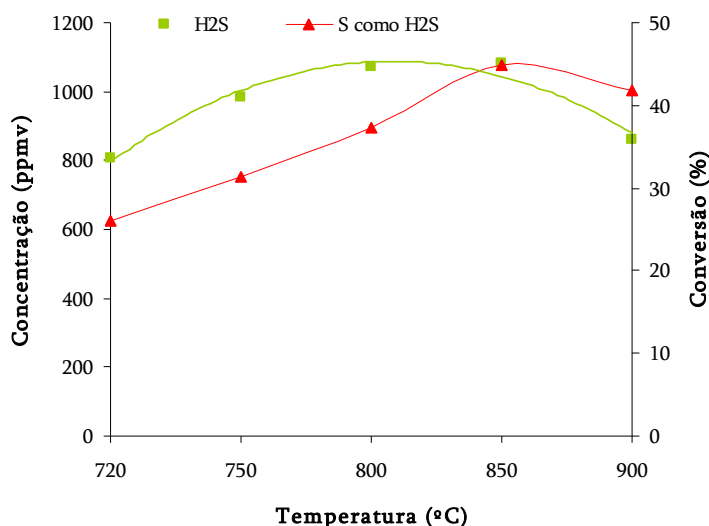


Figura 4.19: Efeito da variação da temperatura na concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ .

A desvolatilização deverá ser favorecida com o aumento de temperatura, conduzindo a uma maior libertação de enxofre e de radicais H que ao reagirem entre si originam  $\text{H}_2\text{S}$ , justificando-se assim o aumento de concentração desta espécie com o aumento da temperatura, pelo menos até 850°C.

Os resultados obtidos parecem confirmar os de Kuramochi *et al.* (2005), que apontam para uma menor concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  no gás a baixas temperaturas, justificada, segundo os mesmos, pela reacção, preferencial, de enxofre com os metais presentes no carbonizado, promovendo-se assim a sua retenção na forma de, por exemplo,  $\text{FeS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  e  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

De facto, as tendências observadas e apresentadas na Figura 4.19 parecem ser bastante semelhantes às verificadas por Kuramochi *et al.* (2005) para a gasificação de madeira de demolição e travessas de madeira dos caminhos de ferro.

Por outro lado, os resultados apresentados na Figura 4.19, estão em parcial desacordo com os apresentados por López (2006) e Van Paasen *et al.* (2006) que apontam para um decréscimo da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  com o aumento da temperatura (verificou-se que a concentração de

H<sub>2</sub>S decresceu com o aumento de temperatura entre 850 e 900°C) e em total desacordo com os resultados de Jazbec *et al.* (2004) que indicam que o aumento de temperatura entre 203 e 1730°C não provoca alterações na concentração desta espécie.

A explicação para o decréscimo da concentração de H<sub>2</sub>S aquando do aumento de temperatura de 850°C para 900°C poderá estar no facto da estrutura orgânica colapsar, segundo Attar, (1978), entre 800 e 860°C causando limitações à transferência de massa, para temperaturas elevadas. Outro aspecto que poderá explicar este fenómeno prende-se com o facto da decomposição da pirite, segundo Uzun *et al.* (2006), terminar entre 750 e 900°C.

Embora os dados obtidos para retenção de enxofre na fracção sólida, apresentados na Figura 4.20, corroborem a afirmação feita anteriormente de que o aumento da temperatura favorece a desvolatilização, uma vez que esta variação na temperatura conduziu a uma menor retenção de enxofre nos sólidos (nomeadamente cinzas de ciclone), verifica-se por análise da Figura 4.20, que, por um lado, a retenção de enxofre no resíduo carbonoso é sensivelmente constante em toda a gama estudada, e por outro, que entre 720 e 750°C não há variações assinaláveis na retenção nas cinzas de ciclone e que entre 750 e 800°C há um decréscimo, não se registando alterações para temperaturas superiores.

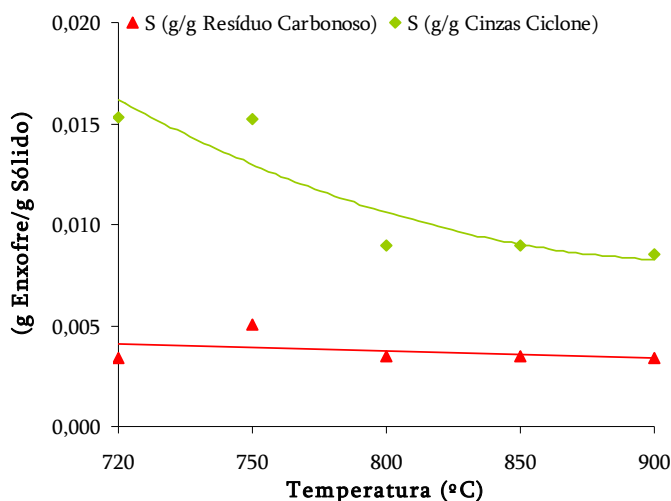


Figura 4.20: Efeito da variação da temperatura na retenção de enxofre nos sólidos.

Novamente, os resultados de Kuramochi *et al.* (2005) que sugerem a retenção de enxofre nos sólidos, a baixas temperaturas, devido à sua reacção com metais, parecem ser confirmados.

Também Ljung *et al.* (1997) referem que o potássio e o sódio poderão formar, com o enxofre, sulfatos abaixo de 800°C.

Poderia ser expectável, pelo aumento da desvolatilização, que a retenção de enxofre no resíduo carbonoso e mesmo nas cinzas decrescesse, de uma forma mais marcada, com o aumento da temperatura, sendo esta expectativa também confirmada pelo aumento verificado em termos de conversão de enxofre em H<sub>2</sub>S com o aumento da temperatura (Figura 4.19).

Crê-se que, na realidade, o aumento de temperatura deverá ter conduzido a um aumento de volatilização de enxofre e de outros elementos do combustível, incluindo metais, que poderão ter reagido com o enxofre libertado formando sulfuretos metálicos que poderão ter condensado em zonas de temperaturas mais baixas como o ciclone, depositando-se nas cinzas e, portanto, ficando retidos, contribuindo para um decréscimo menos acentuado do que poderia ser esperado da retenção de enxofre na fracção sólida, e para uma maior retenção nas cinzas de ciclone comparativamente ao resíduo carbonoso.

Com efeito, de acordo com Highsmith *et al.* (1985), o facto do enxofre ser libertado da matriz sólida não implica uma conversão em H<sub>2</sub>S, uma vez que pode reagir novamente com a matriz sólida (fracção orgânica) ou com metais.

Por outro lado, diversos autores já citados, como Salo *et al.* (1998), Quyn *et al.* (2002), Wu *et al.* (2002), Keown *et al.* (2005), Kosminski *et al.* (2006<sup>b</sup>) e Glazer (2007) referem que o aumento de temperatura conduz à volatilização de metais, nomeadamente metais alcalinos, uma vez que o aumento de temperatura conduz à quebra de ligações entre os metais e a matriz do carbonizado, formando-se radicais, por exemplo, de sódio e cálcio, que se podem ligar ao enxofre.

A distribuição de enxofre (quantificado) pelas diversas fracções obtidas, em relação ao enxofre alimentado, é apresentada na Figura 4.21.

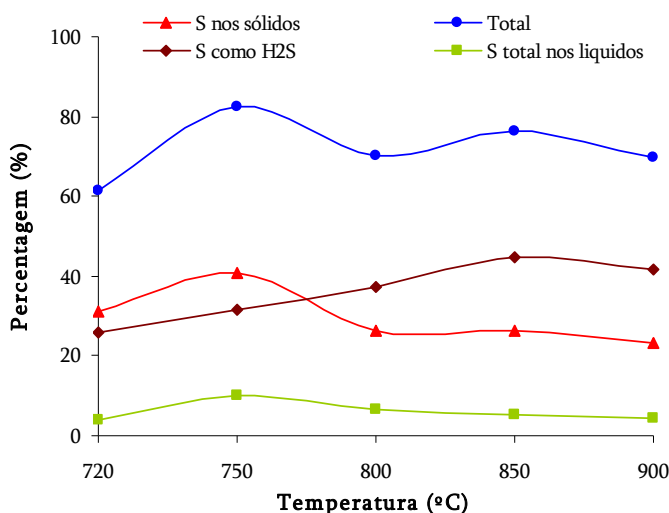


Figura 4.21: Efeito da variação da temperatura na taxa de recuperação de enxofre (face à entrada).

Tal como verificado para o caso do efeito do combustível, também para o efeito da temperatura, não se verificou uma retenção importante de enxofre nos líquidos, pelo que as conclusões retiradas no ponto 4.3.1, em relação a esta temática, são novamente válidas.

A recuperação de enxofre, foi em todas as situações igual ou superior a 70% do enxofre alimentado, excepto no cenário em que foi utilizada a temperatura de 720°C. Sendo esta uma temperatura relativamente baixa e tendo-se verificado uma grande produção de hidrocarbonetos é provável que algum enxofre tenha ficado retido nos alcatrões e como tal não foi quantificado.

Considerando as percentagens de recuperação obtidas bem como as conversões de enxofre em H<sub>2</sub>S obtidas é possível salientar que em todas as temperaturas estudadas o H<sub>2</sub>S será a espécie de enxofre dominante uma vez que a percentagem de enxofre por “recuperar” é sempre inferior à quantificada na forma de H<sub>2</sub>S (excepto a 720°C).

#### 4.3.3. Efeito da RE com vapor

O aumento da RE de 0,0 para 0,4, a uma temperatura de 850°C, mantendo um caudal de vapor constante de 5 g/min e para a mistura CDR70CP30, parece ter conduzido a um aumento da concentração de H<sub>2</sub>S no gás de 672 ppmv para 1204 ppmv, assim como conduziu a um



aumento da taxa de conversão de enxofre do combustível em  $\text{H}_2\text{S}$  de 24%, quando apenas se utilizou vapor ( $\text{RE}=0,0$ ), para 48% para uma RE de 0,4 (Figura 4.22).

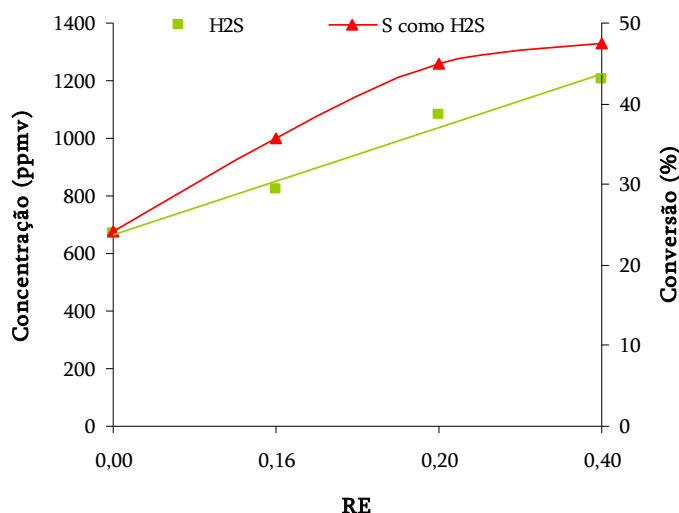


Figura 4.22: Efeito da variação da RE na concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Os resultados são, numa primeira análise, contrários ao que se poderia supor, uma vez que seria expectável que o aumento da RE, ou seja de oxigénio, conduzisse a um aumento da concentração de espécies de enxofre oxidadas, como  $\text{SO}_2$  e uma consequente redução da concentração de espécies reduzidas, como  $\text{H}_2\text{S}$ . Os resultados sugerem, portanto, que o vapor, embora apresente uma quantidade constante em todos os ensaios, pode desempenhar um papel importante, conjuntamente com o oxigénio na formação de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Um aspecto interessante e importante, que não é perceptível pela análise da Figura 4.22, prende-se com o facto de embora o aumento da RE conduzir a um aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  e da conversão de enxofre, o incremento verificado parece decrescer para RE mais elevadas, ou seja o aumento da RE de 0,0 para 0,16 traduziu-se num aumento de 22% na concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  e de 47% na conversão de enxofre em  $\text{H}_2\text{S}$ , o aumento de 0,16 para 0,2, conduziu a um aumento de 31,6% e 25,6% na concentração e conversão respectivamente, enquanto o aumento da RE de 0,2 para 0,4 conduziu a um aumento de 11% e 6%.

Esta redução no incremento da concentração e conversão parece poder significar que o aumento de oxigénio conduz na realidade a um aumento dos teores de espécies de enxofre que não o  $\text{H}_2\text{S}$ , nomeadamente espécies oxidadas.

Uma possível explicação para os resultados apresentados na Figura 4.22, prende-se de facto com a presença de vapor. Para RE baixas, nomeadamente a RE de 0,0 até 0,2, o efeito dominante deverá ser o efeito do vapor que deverá originar radicais H, pela dissociação da molécula da água, que podem reagir com enxofre formando  $\text{H}_2\text{S}$ . À medida que a RE aumenta a quantidade de oxigénio aumenta, a quantidade de vapor de água é reduzida, proporcionalmente, passando o efeito do oxigénio a ser progressivamente dominante.

Embora esta explicação seja bastante plausível, por si só, não explica o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ , uma vez que o caudal de vapor é sempre mantido constante, devendo existir pelo menos um fenómeno complementar, que poderá estar relacionado com a reactividade do oxigénio.

O aumento da RE, traduz-se num aumento de oxigénio e portanto a degradação da matriz sólida do carbonizado será favorecida, tornando o enxofre mais acessível aos radicais H presentes, bem como ao oxigénio se este existir em quantidade suficiente. Esta explicação parece ser confirmada através da análise dos resultados apresentados na Figura 4.23, referentes à retenção de enxofre por grama de sólido recolhido.

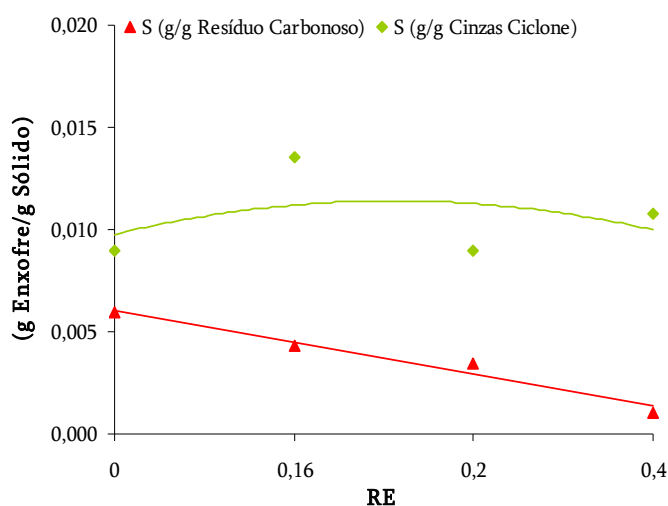


Figura 4.23: Efeito da variação da RE na retenção de enxofre nos sólidos.

De facto, o aumento da RE conduziu a uma redução da quantidade de enxofre retida no resíduo carbonoso, ou seja a presença de oxigénio parece favorecer a volatilização de enxofre, talvez pelo facto de possibilitar a exposição deste elemento, presente na matriz sólida, à acção de, por exemplo radicais H e talvez por aumentar a volatilização dos metais como K. A

quantidade de enxofre retida nas cinzas de ciclone parece sofrer grande oscilação, não apresentando uma tendência definida, facto que poderá de algum modo estar associado aos maiores caudais de gás produzidos com o aumento do oxigénio que poderão ter contribuído para a “quebra” das partículas de carbonizado e para o seu arrastamento, em resultado de uma maior turbulência.

A distribuição de enxofre pelas diferentes fracções é apresentada na Figura 4.24, cuja análise permite de alguma forma clarificar que o aumento da RE, embora conduza a um aumento dos teores de  $\text{H}_2\text{S}$ , deverá conduzir a um aumento dos teores de espécies de enxofre oxidadas, em especial a partir da 0,16 (uma vez que se verifica um decréscimo da taxa de recuperação, mais acentuado, para RE superiores a 0,16).

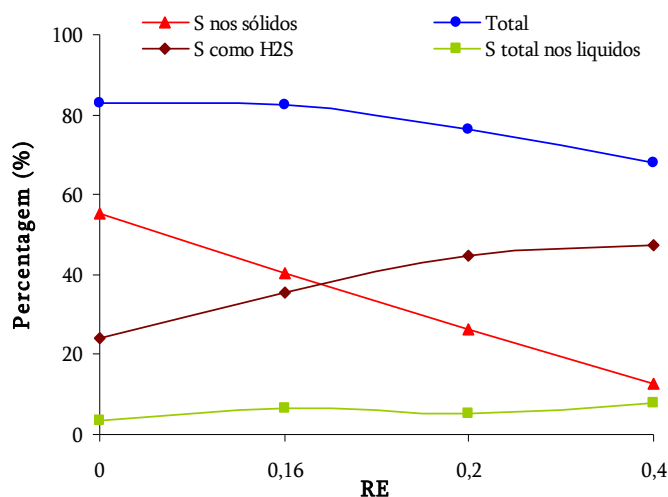


Figura 4.24: Efeito da variação da RE na taxa de recuperação de enxofre (face à entrada).

Tal como verificado para o efeito da composição da mistura e da temperatura, voltou a constatar-se que a quantidade de enxofre retida nos líquidos tem pouco significado, podendo ser retiradas, também neste cenário, as mesmas ilações relativamente ao papel de um sistema de condensação na remoção de enxofre da corrente gasosa, anteriormente referidas.

Por outro lado, embora a conversão de enxofre em  $\text{H}_2\text{S}$  aumente com a RE a taxa de recuperação de enxofre, face ao alimentado, decresce cerca de 18%. Apesar de não se terem feito quantificações de espécies oxidadas de enxofre, nomeadamente  $\text{SO}_2$ , parece plausível que este decréscimo na taxa de recuperação se deva precisamente à formação de espécies oxidadas, com o aumento da RE.

A possibilidade de formação de espécies oxidadas de enxofre e o possível aumento dos seus teores com o aumento da RE, referida anteriormente, parece poder ser, de alguma forma, corroborada pelos resultados experimentais, ao verificar-se um aumento da retenção de enxofre na fracção líquida com o aumento da RE (3,5% do enxofre alimentado ficou retido nos líquidos quando se utilizou a RE igual a 0,0 aumentando para 8,0% para RE igual a 0,4), uma vez que de acordo com López, 2006, o  $\text{SO}_2$  é mais solúvel em água do que o  $\text{H}_2\text{S}$ .

Contudo, mesmo considerando que a fracção não qualificada de enxofre corresponderia em 100% a, apenas, uma espécie oxidada na fase gasosa, o que não parece ser totalmente plausível, verifica-se que no máximo se teria uma conversão 32% do enxofre alimentado nessa espécie (para a RE igual a 0,4), enquanto se verificou nestas mesmas condições uma conversão de 48% em  $\text{H}_2\text{S}$ , ou seja o  $\text{H}_2\text{S}$  parece ser de facto, e apesar de um possível aumento da concentração de  $\text{SO}_2$ , a principal espécie gasosa de enxofre, na gama de RE considerada.

#### **4.3.4. Efeito da RE e do vapor**

Os resultados obtidos e apresentados, na secção anterior, relativos ao efeito da RE conduziram a uma alteração relativamente à planificação original dos ensaios, que contemplava a realização do estudo do efeito do vapor, através da variação da quantidade introduzida no reactor, utilizando uma RE constante (0,2), uma temperatura de 850°C e a mistura CDR70CP30, uma vez que surgiu a necessidade de clarificar o real efeito do oxigénio (RE) e do vapor na concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Neste sentido foram realizados ensaios a 850°C, para uma mistura CDR70CP30, em que se fez variar a RE na ausência de vapor e a quantidade de vapor na ausência de oxigénio. Para cada um dos efeitos apenas se apresentam gráficos com três pontos devido a dificuldades em realizar ensaios para pontos fora dos extremos apresentados, por problemas relacionados com, por exemplo, entupimentos, e por dificuldades em realizar ensaios em pontos intermédios devido à dificuldade de controlo das condições experimentais desejadas.

Na Figura 4.25 é possível verificar que o aumento da RE (sem vapor) conduziu a um decréscimo da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  no gás de 240 ppmv para 144 ppmv, bem como conduziu a um decréscimo da conversão de enxofre no combustível em  $\text{H}_2\text{S}$  de 14% para 12%.

Por outro lado o aumento de vapor conduziu a um aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  de 367 ppmv para 520 ppmv e a um aumento da conversão de enxofre em  $\text{H}_2\text{S}$  de 9% para 19% (Figura 4.26).

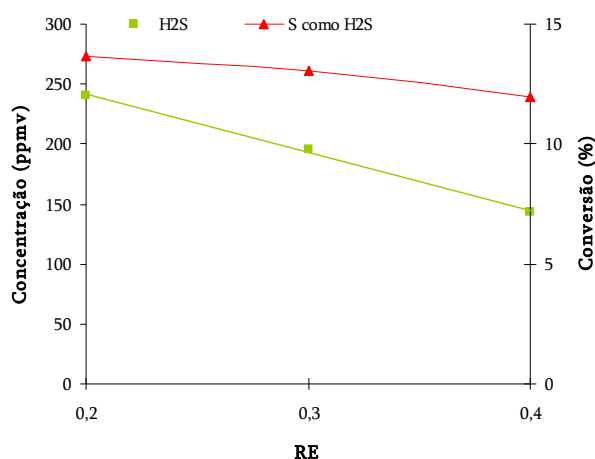


Figura 4.25: Efeito da variação da RE (sem vapor) na concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ .

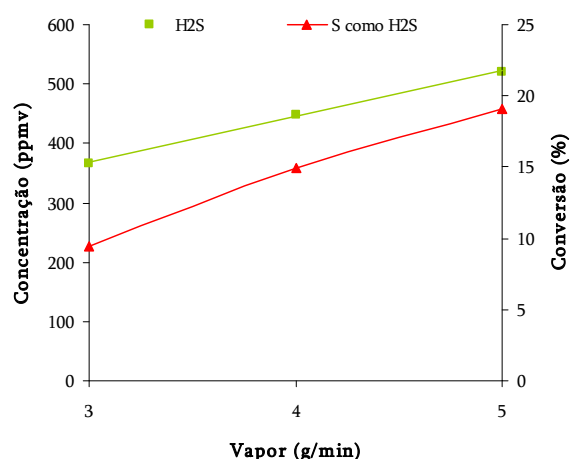


Figura 4.26: Efeito da variação da quantidade de vapor (sem  $\text{O}_2$ ) na concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ .

O efeito da RE na concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ , poderá ser justificável pelo aumento da quantidade de oxigénio no sistema e portanto por um aumento das reacções de oxidação, pelo que é provável que o decréscimo da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  se traduza num aumento de óxidos de enxofre, e que a diminuição da conversão de enxofre em  $\text{H}_2\text{S}$  seja sinónimo do aumento da conversão em óxidos. Os resultados apresentados estão, portanto de acordo com os resultados apresentados por Price *et al.* (1983) e Nichols *et al.* (1989), que verificaram um aumento da formação de espécies como  $\text{SO}_2$  e  $\text{COS}$  com o aumento da RE em detrimento de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CS}_2$ .

O aumento dos teores de  $\text{H}_2\text{S}$  no gás com o aumento da quantidade de vapor, poderá ser explicado pela formação de radicais de hidrogénio, formados pela dissociação da molécula de água, que poderão reagir com o enxofre, formando assim o sulfureto e hidrogénio.

Contudo, autores como Cromarkovic *et al.* (2007) referem que a presença de vapor pode ter um efeito de *quenching* reduzindo a formação de contaminantes, incluindo  $\text{H}_2\text{S}$ , uma vez que

a presença de vapor poderá inibir as reacções de pirólise responsáveis pela libertação destas espécies. No entanto, os resultados obtidos parecem não confirmar as observações destes autores.

O efeito da RE e do vapor na retenção de enxofre na fracção sólida é apresentada na Figura 4.27 e na Figura 4.28.

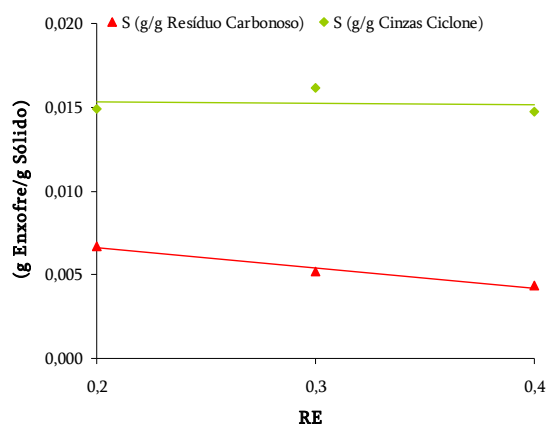


Figura 4.27: Efeito da variação da RE (sem vapor) na retenção de enxofre nos sólidos.

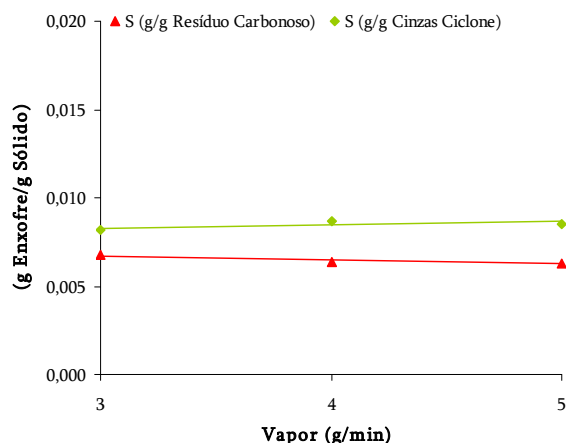


Figura 4.28: Efeito da variação da quantidade de vapor (sem  $O_2$ ) na retenção de enxofre nos sólidos.

O aumento da RE conduziu a um ligeiro decréscimo na retenção de enxofre no resíduo carbonoso, cuja explicação poderá estar relacionada com o “consumo” do carbonizado, favorecido pelo aumento do oxigénio no sistema, por outro lado, a retenção de enxofre nas cinzas do ciclone não parece ter sofrido grandes variações.

Por contraponto, o aumento da quantidade de vapor não conduziu a variações visíveis na retenção de enxofre quer no carbonizado quer nas cinzas de ciclone. Ou seja o aumento de  $H_2S$  parece não se dever à maior disponibilidade de enxofre com o aumento do vapor, mas sim com o aumento de disponibilidade de hidrogénio.

Na Figura 4.29 pode verificar-se uma redução de 48% na recuperação total de enxofre, significando que com o aumento da RE houve um aumento da quantidade de enxofre não quantificado na forma de  $H_2S$  ou retido nos sólidos. Por outro lado, o aumento de vapor, embora tenha conduzido igualmente a uma redução da recuperação de enxofre, esta foi de apenas 24% (Figura 4.30).

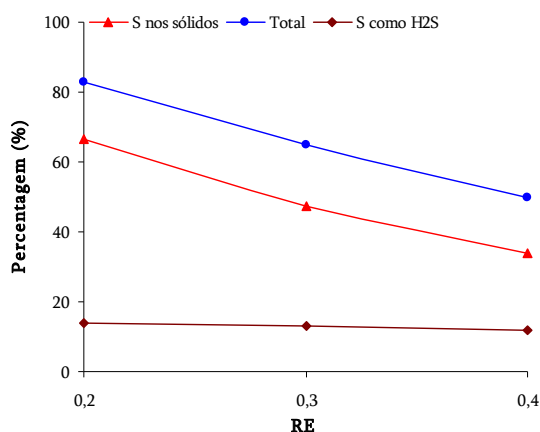


Figura 4.29: Efeito da RE (sem vapor) na taxa de recuperação de enxofre (face à entrada).

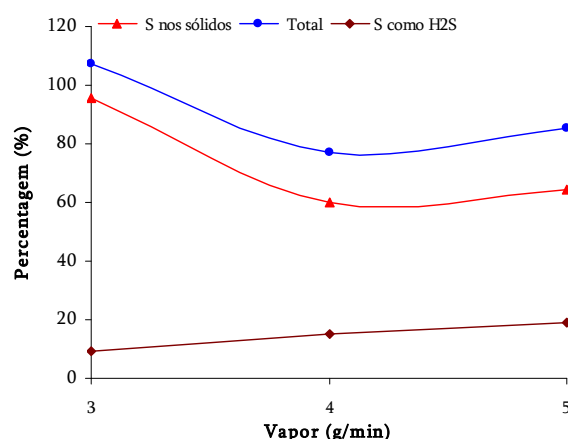


Figura 4.30: Efeito da variação de vapor (sem O<sub>2</sub>) na taxa de recuperação de enxofre (face à entrada).

O decréscimo verificado na recuperação de enxofre, na conversão de enxofre em H<sub>2</sub>S e na retenção de enxofre nos sólidos, verificado com o aumento da RE, é indicativo do facto do enxofre presente no combustível estar provavelmente a ser oxidado e portanto a originar espécies oxidadas de enxofre como SO<sub>2</sub>. Por outro lado, e embora a recuperação de enxofre diminua ligeiramente com o aumento de vapor, o H<sub>2</sub>S deverá ser a espécie dominante.

## 4.4. Efeito dos parâmetros operacionais na concentração de HCl

Nesta secção apresentar-se-ão os resultados relativos ao efeito da composição da mistura combustível, temperatura, RE e vapor na concentração de HCl na corrente gasosa. Ao contrário do verificado para o caso do H<sub>2</sub>S, a esmagadora maioria do cloro, como se verá adiante, ficou retida nos líquidos recolhidos, no sistema de arrefecimento do gás, e será considerado como HCl. Tal como na secção anterior, será igualmente dada atenção à retenção de cloro nas fracções sólidas, cinzas de ciclone e resíduo carbonoso.

### 4.4.1. Efeito da composição da mistura combustível

O aumento da quantidade de carvão, a 850°C com uma RE de 0,2 e um caudal constante de vapor (5 g/min), não conduziu a variações significativas da concentração de HCl, uma vez que os teores de cloro no C.D.R. e no carvão são idênticos. No entanto, o aumento do teor de carvão parece ter conduzido a um ligeiro decréscimo da concentração de HCl na corrente gasosa de 78 ppmv para 51 ppmv e a um decréscimo da conversão de cloro do combustível

em HCl, passando de 24% para 21% (muito embora a taxa de conversão tivesse apresentado algumas oscilações).

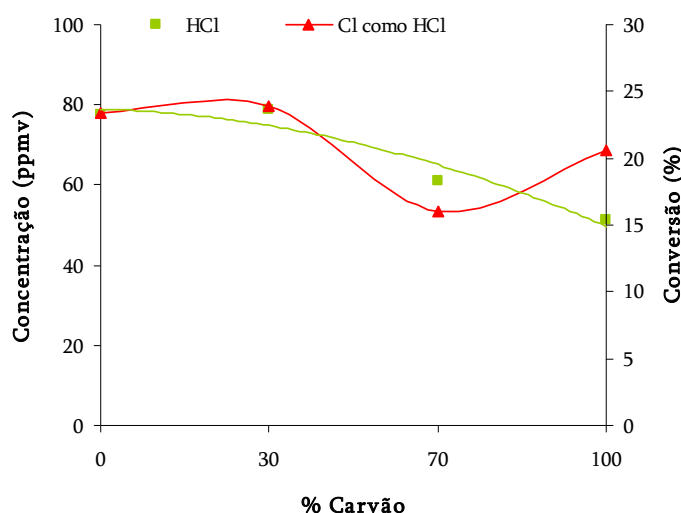


Figura 4.31: Efeito da variação da quantidade de carvão na concentração de HCl.

Os resultados obtidos parecem estar de acordo com os de Krishnan *et al.* (1994) que sugeriram que a concentração típica de HCl no gás de gasificação se situará entre 1 e 500ppm.

Numa primeira análise os resultados poderão ser explicados de duas maneiras possíveis: 1) embora as concentrações de cloro sejam idênticas entre os combustíveis usados, o facto do carvão conter teores ligeiramente inferiores, pode ter conduzido a um pequeno decréscimo na concentração de HCl e 2) alguns metais podem ter conduzido à maior retenção de cloro, traduzindo-se tal facto na redução da concentração de HCl e da conversão de cloro em HCl.

No entanto, outra possível explicação poderá estar na base do comportamento verificado. Na realidade diversos autores destacam a forma sob a qual o cloro está presente nos combustíveis como sendo um dos principais factores que condicionam a sua libertação na forma de HCl. Li *et al.* (2005) e Wey *et al.* (2008) consideram que o cloro orgânico favorece a formação de HCl uma vez que os cloretos orgânicos cedem mais iões cloro do que os inorgânicos.

Com efeito, tendo em consideração que ambos os combustíveis apresentam teores de cloro semelhantes, a justificação para os resultados obtidos poderá estar relacionada com a maior ou menor dificuldade em ceder iões de cloro.



Neste sentido e se for assumido que o cloro presente nos C.D.R. é maioritariamente de origem orgânica e que o cloro presente no carvão é maioritariamente de origem inorgânica será possível relacionar as menores conversões de cloro em HCl e as menores concentrações desta espécie na corrente gasosa (com o aumento da quantidade de carvão) com o facto do cloro no carvão estar presente, fundamentalmente, na forma inorgânica.

Se no que diz respeito aos teores de HCl na corrente gasosa os resultados apresentados mostram apenas uma pequena variação, os resultados relativos à retenção de cloro na fracção sólida, nomeadamente nas cinzas de ciclone (uma vez que os teores registados no carbonizado foram bastante baixos) parecem apresentar uma tendência, decrescente, bastante bem definida, com o aumento do teor em carvão na mistura combustível (Figura 4.32).

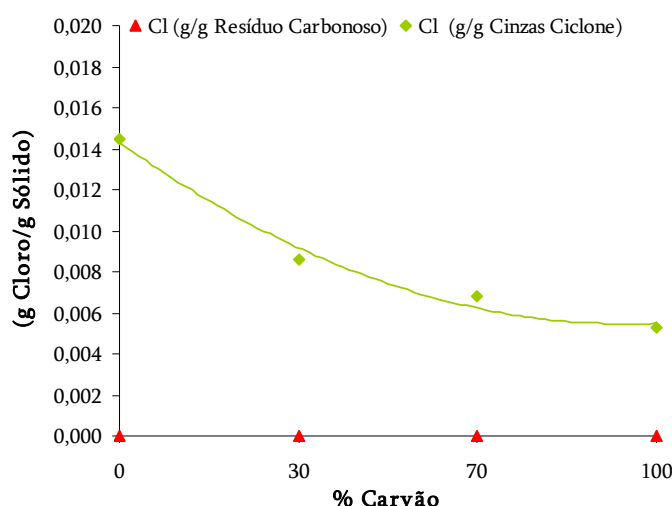


Figura 4.32: Efeito da variação da quantidade de carvão na retenção de cloro nos sólidos.

A pesquisa bibliográfica realizada demonstrou que, por um lado o cloro dos combustíveis não é prontamente libertado para fase gasosa, sendo antes alvo de libertação e captura pela fracção sólida enriquecendo-a, desempenhando os metais do combustível, nomeadamente os metais alcalinos e alcalino-terrosos, um papel fundamental na retenção de cloro na fracção sólida (Baxter *et al.*, 1998, Wei *et al.*, 2002, Takeda *et al.*, 2005).

Tendo em consideração o Quadro 3.4 verifica-se que os C.D.R. apresentam maiores níveis de Ca em relação ao carvão, podendo desempenhar um papel importante na retenção de cloro na fracção sólida através da formação de cloreto de cálcio. Embora estas explicações pareçam bastante plausíveis, não explicam, na realidade, o facto do aumento de carvão ter conduzido a

uma menor concentração de cloro no gás e nos sólidos, o que pode estar relacionado com o tipo de cloro quantificado nas amostras sólidas, uma vez que pelo método utilizado apenas é possível quantificar cloro solúvel, o que poder ter conduzido a uma subestimativa da quantidade de cloro nos sólidos.

No entanto outra explicação poderá ser atribuída para o fenómeno verificado (igualmente relacionada com uma subestimativa dos teores de cloro), e que se prende com o possível arrastamento de partículas, ricas em carbono, do ciclone, no entanto este aspecto será discutido adiante no ponto 5.2.1.

Um outro aspecto importante prende-se com o facto de praticamente 100% do cloro quantificado na fase gasosa, ter ficado retido no sistema de arrefecimento e condensação, significando por um lado, que o cloro é altamente solúvel e por outro que a utilização de sistemas desta natureza podem desempenhar um papel importante na remoção de Cl e HCl da corrente gasosa.

A distribuição de cloro pela fase gasosa e sólida é apresentada na Figura 4.33, sendo possível observar, como aliás já referido um decréscimo da retenção de cloro nos sólidos com o aumento da quantidade de carvão alimentada.

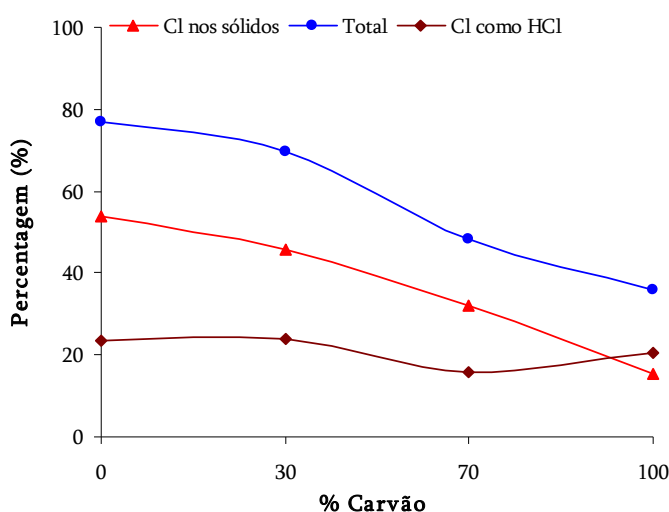


Figura 4.33: Efeito da variação da quantidade de carvão na taxa de recuperação de cloro (face à entrada).

O aumento da quantidade de carvão conduziu a uma redução de recuperação de cloro (face ao que é alimentado), tendo-se verificado uma redução de 77% quando apenas se utilizou C.D.R.

para 36%. O facto da retenção nos sólidos representar cerca de 69% do total do cloro recuperado e que 53% do cloro alimentado ficou retido nos sólidos, quando apenas foi utilizado C.D.R., está de acordo com as observações de Van Paasen *et al.* (2006), que indicam que a retenção de cloro nos sólidos se situa entre 50 e 90%, aquando da utilização de C.D.R. e outros bio-combustíveis.

#### 4.4.2. Efeito da temperatura

O aumento da temperatura entre 720 e 900°C, para mistura CDR70CP30 com uma RE de 0,2 e um caudal constante de vapor (5 g/min) parece ter conduzido a um ligeiro decréscimo na concentração de HCl na corrente gasosa de 95 ppmv para 65 ppmv, enquanto a variação da conversão de cloro do combustível em HCl, não parece ter sido afectada (Figura 4.34).

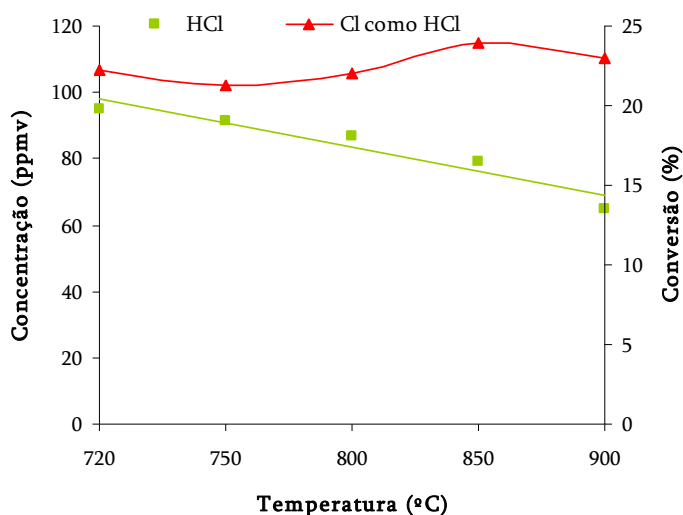


Figura 4.34: Efeito da variação da temperatura na concentração de HCl.

Tal como foi anteriormente referido o aumento da temperatura deverá conduzir a um aumento da volatilização e neste sentido seria de algum modo expectável que conduzisse a um aumento da concentração de HCl no gás.

Para a gama de temperaturas estudadas, os resultados obtidos parecem estar de acordo com os resultados obtidos por Kuramochi *et al.* (2005) para todos os combustíveis estudados (e já anteriormente referidos) à excepção da cana e das cascas de cacau, sendo que a redução da concentração de HCl, se deveu, segundo os autores, a um aumento da concentração de

cloretos alcalinos na fase gasosa, nomeadamente KCl (que é das espécies de cloro mais estáveis a temperaturas elevadas).

Os resultados apresentados parecem ser, de alguma forma, concordantes com as observações de Shao *et al.* (1994), que evidenciam o facto da libertação de cloro ocorrer fundamentalmente no intervalo de temperatura entre 250 e 700°C, uma vez que, como se pode verificar na Figura 4.34 o valor máximo de HCl na corrente gasosa foi obtido para a temperatura mais baixa, 720°C.

Embora para combustíveis e condições diferentes (das testadas experimentalmente) Shao *et al.* (1994) verificaram um aumento dos teores de HCl com o aumento de temperatura, relacionando tal facto com a perda de voláteis e a existência de doadores de hidrogénio. Björkman *et al.* (1997) verificaram, por seu turno, um aumento da concentração de HCl com o aumento da temperatura acima de 700°C e também Ğlu *et al.* (2000) e Van Paasen *et al.* (2006) reportaram aumentos de cloro no gás com o aumento de temperatura.

O aumento dos teores de HCl na corrente gasosa verificado pelo autores apresentados anteriormente com o aumento da temperatura, é justificado pelo facto do aumento de temperatura conduzir, por um lado, a um aumento da quebra de ligações C-Cl favorecendo a volatilização do cloro e por outro, a um aumento de radicais H provenientes, por exemplo, do *cracking* térmico dos voláteis (Ğlu *et al.*, 2000, Keown *et al.*, 2005).

No entanto, se parece ser verdadeiro que o aumento de temperatura no sistema deverá conduzir a um aumento de cloro e radicais H na fase gasosa, não é menos verdadeiro que o aumento de temperatura deverá promover a volatilização de metais, nomeadamente metais alcalinos e alcalino-terrosos, pelo que representarão um aspecto a ter em consideração na análise dos resultados obtidos, em especial se forem considerados os trabalhos de Salo *et al.* (1998), Quyn *et al.* (2002), Wu *et al.* (2002) e Keown *et al.* (2005) que sugerem um aumento da libertação destes metais com o aumento de temperatura.

Pela informação apresentada crê-se que os resultados obtidos possam ser justificados de duas formas: 1) o aumento de temperatura conduziu a um aumento de hidrogénio e cloro no sistema em fase gasosa favorecendo a formação de HCl que no entanto foi capturado pelo carbonizado traduzindo-se num aumento de cloro nos sólidos e numa redução de cloro na

forma de HCl e/ou 2) o aumento de temperatura conduziu a um aumento de hidrogénio, cloro e metais alcalinos e alcalino-terrosos na fase gasosa, favorecendo-se a formação de cloretos destes metais que poderão ter condensado no ciclone, contribuindo para o decréscimo dos níveis de HCl no gás e para um aumento de cloro nas cinzas do ciclone.

As teorias apresentadas no parágrafo anterior parecem ser corroboradas pela pesquisa bibliográfica efectuada que parece demonstrar que o cloro, quase na totalidade, é libertado nos passos iniciais dos processos térmicos, podendo recombinar-se com metais originando cloretos alcalinos, traduzindo-se tal facto num redução de HCl no gás.

De facto, por análise da Figura 4.35, verifica-se que o aumento da temperatura conduziu a um aumento da retenção de cloro nos sólidos, nomeadamente cinzas de ciclone, o que pode indiciar a formação de cloretos metálicos que serão arrastados com o gás e irão condensar nas partículas recolhidas no ciclone.

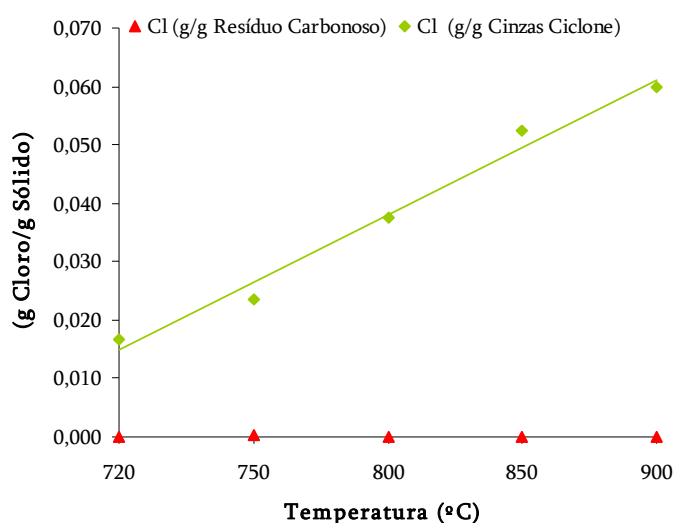


Figura 4.35: Efeito da variação da temperatura na retenção de cloro nos sólidos.

Foi verificado que o aumento de temperatura conduziu a um aumento da retenção de cloro nas cinzas de ciclone, mas não a um aumento da retenção no carbonizado (os respectivos valores não são representados, por uma questão de escala, por serem demasiado reduzidos). Esta observação não parece apontar para uma captura do cloro pelo carbonizado (seja por retenção nos poros seja por reacção química com metais), mas antes, parece corroborar o facto do aumento da temperatura conduzir a um aumento da volatilização de Ca, Na, K, que deverão ter reagido com o cloro, formando cloretos que condensaram nas cinzas do ciclone,

justificando-se assim por um lado o decréscimo de HCl verificado e o aumento dos teores de cloro nas cinzas.

A afirmação anterior parece, também, ganhar alguma sustentação se for considerado o trabalho de Furnisky *et al.* (2003) onde é referido que o KCl e o NaCl são as espécies de cloro dominantes nas cinzas, perfazendo cerca de 99% do cloro total aí retido.

Novamente, a maioria do cloro presente no gás ficou retido no sistema de condensação, representado cerca de 97 a 99% do total de cloro quantificado na fase gasosa, demonstrando a elevada solubilidade do cloro.

Na Figura 4.36, é apresentada a síntese dos resultados obtidos em termos de recuperação de cloro. A recuperação aumenta com o aumento da temperatura, estando intimamente relacionada com a maior retenção de cloro na fracção sólida, nomeadamente cinzas de ciclone.

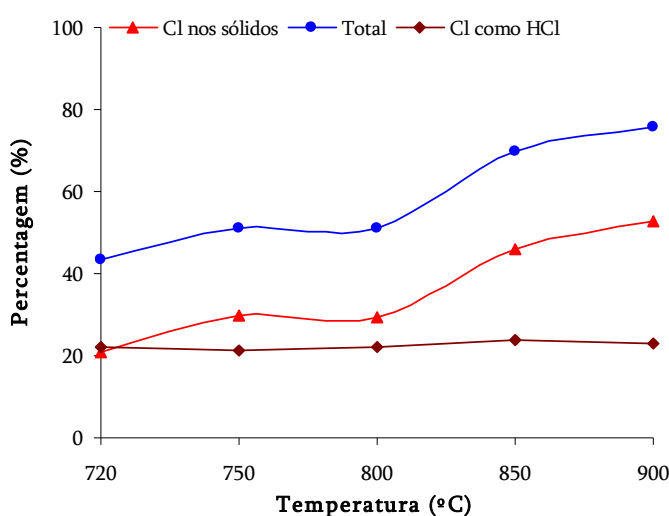


Figura 4.36: Efeito da variação da temperatura na taxa de recuperação de cloro (face à entrada).

De acordo com O'Brien *et al.* (1992), o cloro poderá ficar retido nos alcatrões produzidos por reacções de condensação secundárias, podendo originar HCl se a atmosfera reaccional for, por exemplo, rica em hidrogénio. Tendo em consideração o exposto e o facto das temperaturas mais reduzidas conduzirem a elevadas concentrações de hidrocarbonetos, é plausível que nesta gama de temperaturas, entre 720 e 750°C, uma quantidade significativa de cloro possa ter ficado retido nos alcatrões.

### 4.4.3. Efeito da RE com vapor

Embora se tenha verificado anteriormente que o estudo do efeito da RE, fazendo variar este parâmetro e mantendo um caudal constante de vapor não será a melhor maneira de, pelo menos para o  $\text{H}_2\text{S}$ , estudar o verdadeiro efeito da RE, por uma questão de coerência, por um lado, e por outro, por uma questão de verificação da existência ou não de um efeito conjunto de oxigénio e vapor, apresenta-se de seguida a Figura 4.37, onde se representa o efeito da variação da RE, para a mistura CDR70CP30, a uma temperatura de  $850^\circ\text{C}$  e com um caudal constante de vapor, na concentração de HCl na corrente gasosa.

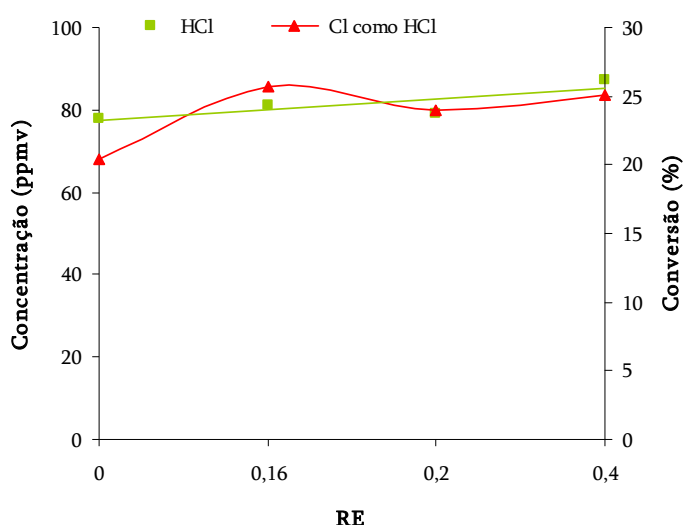


Figura 4.37: Efeito da variação da RE na concentração de HCl.

Nas condições utilizadas o aumento da RE não parece ter conduzido a variações significativas na concentração de HCl no gás (variou entre 77 ppmv e 87 ppmv), nem tão pouco se verificou uma variação importante na conversão de cloro em HCl (oscilou entre 20 e 26%).

Estes resultados parecem, ser de algum modo concordantes com as observações referidas por Li *et al.* (2005) e Takeda *et al.* (2005) que indicam que a volatilidade do Cl não é, ao contrário de outros halogéneos, dependente da atmosfera do processo, parecendo ser muito mais dependente da temperatura. De facto, verifica-se que a variação entre o valor de concentração mínima e máxima, verificada pelo aumento de temperatura (secção 4.3.2) foi de 32% enquanto a mesma variação, em resultado do aumento da RE foi de 12%.

A apresentação adicional, para além da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$  na corrente gasosa, de informação relativa, por exemplo, à retenção de cloro e enxofre nos sólidos, tem sido justificada, pela necessidade de compreensão dos fenómenos que conduzem às tendências verificadas na concentração das referidas espécies gasosas com a variação de alguns parâmetros operacionais.

No caso concreto, do efeito da RE na concentração de  $\text{HCl}$ , uma vez que se considerou, que os teores da referida espécie na corrente gasosa, são sensivelmente constantes, não se encontra necessidade de apresentar informação adicional, pelo menos na forma gráfica.

No entanto, parece ter alguma relevância apresentar um ponto extra. Takeda *et al.* (2005), verificaram aquando da gasificação de carvão com  $\text{O}_2$  (embora em condições diferentes das utilizadas no trabalho experimental desta dissertação) um aumento da conversão de carvão até 95% quando aumentou a razão de oxigénio/carvão até 0,83, tendo verificado que a retenção de cloro no carbonizado aumentou até à razão 0,74 decrescendo para razões superiores, concluindo que o cloro não é prontamente libertado, ficando retido nos sólidos e apenas 20-30% do cloro passa à fase gasosa.

Os resultados obtidos parecem enquadrar-se nos resultados partilhados por Takeda *et al.* (2005), uma vez que foi verificado, no presente trabalho, um aumento de conversão de carbono até 98% (com o aumento da razão oxigénio/combustível até 0,61 (RE=0,4)), no entanto a retenção de cloro aumentou até à razão de 0,3 (RE=0,2), decrescendo posteriormente, o que poderá, igualmente, permitir retirar a mesma conclusão que Takeda *et al.* (2005).

#### **4.4.4. Efeito da RE e do vapor**

O aumento do caudal de oxigénio (RE), para uma mistura CDR70CP30, a 850°C e sem vapor, não só parece não ter conduzido a variações significativas na concentração de  $\text{HCl}$  no gás como os valores de concentração obtidos, em todas as situações estudadas, são bastante reduzidas, sendo, aliás, as mais baixas obtidas em todos os ensaios realizados (Figura 4.38).



Por outro lado, o aumento do caudal de vapor (de 3 g/min para 5 g/min) na ausência de oxigénio (introduzido), para a mesma mistura referida anteriormente e para a mesma temperatura, parece ter conduzido a um decréscimo da concentração de HCl de 275 ppmv para 145 ppmv. Neste sentido a primeira observação prende-se com o facto, de embora a concentração ter diminuído, os valores obtidos serem os mais elevados, de todos os ensaios realizados.

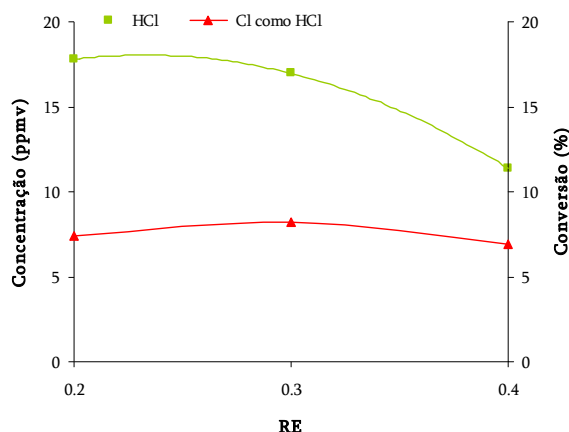


Figura 4.38: Efeito da variação da RE (sem vapor) na concentração de HCl.

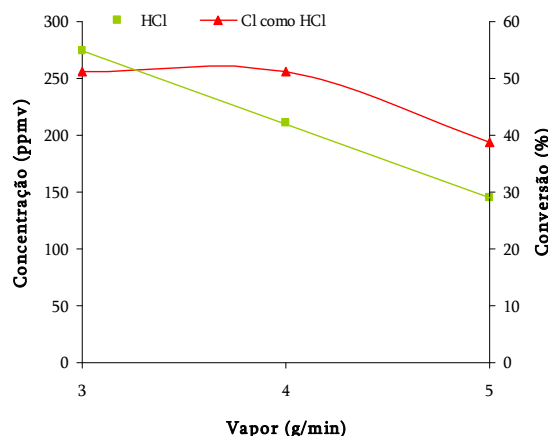


Figura 4.39: Efeito da variação do vapor (sem O<sub>2</sub>) na concentração de HCl.

Independentemente da RE considerada, o facto de se estar perante uma situação de ausência de vapor traduz-se numa quantidade reduzida de radicais H livres que se poderiam ligar ao cloro libertado, ou tornado acessível, pelo aumento da quantidade de oxigénio (RE), sendo que os radicais H existentes no sistema, na ausência da adição de vapor, resultam da degradação da molécula de água proveniente da humidade dos combustíveis e/ou da degradação de alguns voláteis que se formem.

No entanto outro fenómeno poderá justificar os resultados obtidos. O caudal de gás produzido aumenta com o aumento da RE, tendo-se verificado aumento de caudal de gás produzido de 8,5 para 12,3 NL/min. Por outro lado, a massa de HCl no gás (9mg) e a razão massa de HCl produzido:massa de combustível alimentado (0,038) mantiveram-se sensivelmente constantes, pelo que o ligeiro decréscimo verificado na Figura 4.38, relativamente aos teores de HCl, deverá ser resultado de aspectos “paralelos” e não de algum fenómeno químico e/ou físico, considerando-se, pelo exposto, que a variação da RE não causou variação nos teores de HCl.

O facto de se terem obtido valores de concentração de HCl mais elevados, em comparação com os outros obtidos, aquando da variação dos teores de vapor de água, parece revelar um papel importante do vapor na formação de HCl, através do seu papel enquanto doador de radicais H.

Seria portanto expectável que o aumento do caudal de vapor conduzisse a um aumento da concentração de HCl, o que não se verificou, existindo pelo menos três possíveis explicações para o sucedido.

A primeira, estará relacionada com o facto do aumento da quantidade de vapor conduzir a uma atmosfera menos reactiva em relação ao cloro, não provocando a sua libertação da matriz sólida e portanto não conduzindo à formação de HCl. Este aspecto poderá ser confirmado de algum modo, através da análise da Figura 4.41, onde se verifica que o aumento da quantidade de vapor não teve qualquer impacto nos teores de cloro retidos na fracção sólida.

Contudo esta explicação parece contradizer os resultados de outros autores como Yoshiie *et al.* (2002) e Li *et al.* (2006) que referem que as atmosferas de vapor são bastante reactivas, nomeadamente em relação aos metais, favorecendo a sua volatilização. No entanto, considerando este facto e tendo em atenção os resultados experimentais, poder-se-à assumir que o aumento do vapor, conduzirá à volatilização de metais e de cloro, promovendo a formação de cloretos metálicos, que poderão condensar nas cinzas do ciclone, o que, contudo, não parece ser confirmado pela Figura 4.41.

No entanto outra explicação poderá ser considerada. O aumento da quantidade de vapor, poderá ter um papel de inibição de algumas reacções que conduzam à libertação de cloro, estando este facto de acordo com os resultados de Crnomarkovic *et al.* (2007), que referem que o vapor terá um papel de redução da concentração de contaminantes no gás, e de acordo com os resultados apresentados na Figura 4.41, em que se poderá verificar que o aumento de vapor não tem consequências na retenção de cloro nas cinzas de ciclone.

Contudo, um aspecto interessante deverá ser destacado. O aumento da quantidade de vapor (de 3 g/min para 5 g/min), na ausência de oxigénio conduziu a um aumento de 42% nos teores de H<sub>2</sub>S (Figura 4.26) e para as mesmas condições operacionais, conduziu a um decréscimo de 47% nos teores de HCl (Figura 4.39), parecendo sugerir que as quantidades de vapor

introduzidas no sistema, não serão suficientes para promover simultaneamente a formação de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$ , e que a reacção entre o enxofre e os radicais  $\text{H}$  é favorecida relativamente à reacção entre o cloro e estes radicais.

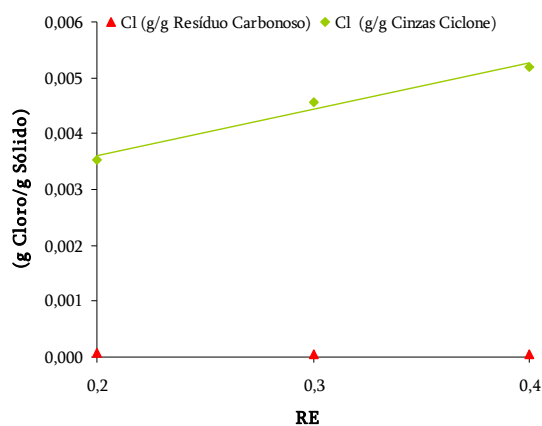


Figura 4.40: Efeito da RE (sem vapor) na retenção de cloro nos sólidos.

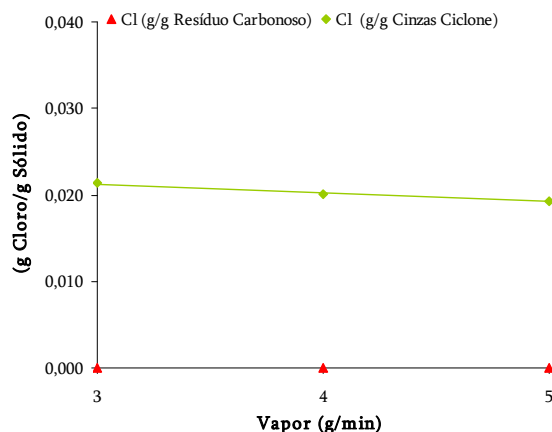


Figura 4.41: Efeito da variação da quantidade de vapor (sem  $\text{O}_2$ ) na retenção de cloro nos sólidos.

O aumento da RE parece ter conduzido a um aumento da retenção de cloro nos sólidos, nomeadamente nas cinzas de ciclone (uma vez que a retenção no RC é negligenciável). Muito embora os valores obtidos de grama de cloro por grama de sólido sejam bastante reduzidos.

Os resultados obtidos em termos de retenção de cloro nas cinzas de ciclone poderão ser justificados de duas formas: 1) o cloro ficou retido no carbonizado que, devido ao aumento do caudal de oxigénio, foi fraccionado em partículas de menor dimensão arrastadas com a corrente gasosa e retidas no ciclone, e/ou 2) o aumento de oxigénio conduziu à volatilização de metais que poderão ter reagido com o cloro formando cloretos metálicos que condensaram na zona do ciclone, depositando-se nas cinzas.

Do cloro libertado, em resultado do aumento da RE, entre 68 e 85% ficou retido na fracção sólida e apenas 15 a 32% passou à fase gasosa, o que está em perfeito acordo com os resultados de Takeda *et al.* (2005) que verificaram que cerca de 80% do cloro é retido na fracção sólida, durante a gasificação de carvão com oxigénio e com os resultados de Van der Drift *et al.* (2001) que verificaram que apenas 15% do cloro ficou na fase gasosa durante a gasificação de biomassa, justificando tal facto com aspectos relacionados com o tempo de residência (maiores tempos de residência implicarão maior re-captura de cloro pelos sólidos).

No que diz respeito ao efeito do vapor na retenção na fracção sólida, verifica-se que não houve qualquer tipo de efeito significativo, sendo portanto lícito pensar que o decréscimo da concentração de HCl na corrente gasosa não estará relacionado com o aumento da retenção do cloro no carbonizado e nas cinzas de ciclone.

Na Figura 4.42 e na Figura 4.43 apresenta-se a síntese dos resultados obtidos em termos de recuperação de cloro, verificando-se um aumento da taxa de recuperação do cloro com o aumento da RE e um decréscimo com o aumento da quantidade de vapor alimentado.

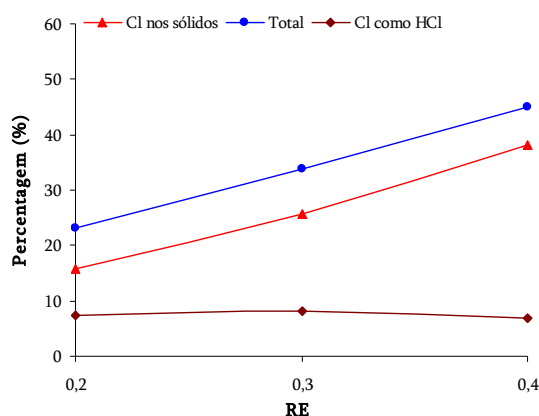


Figura 4.42: Efeito da RE (sem vapor) na taxa de recuperação de cloro (face à entrada)

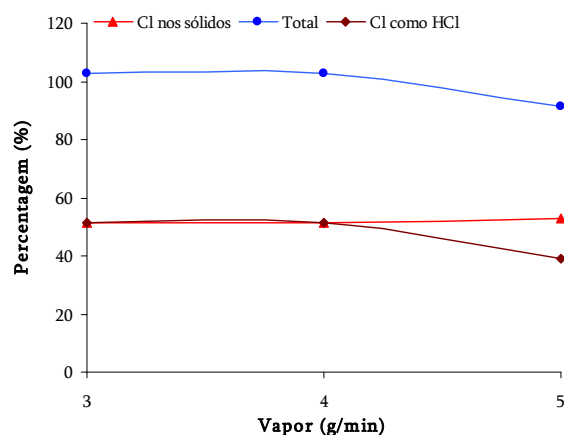


Figura 4.43: Efeito da variação da quantidade de vapor (sem O<sub>2</sub>) na taxa de recuperação de enxofre (face à entrada).

O aumento da quantidade de oxigénio, embora tenha conduzido a uma redução da concentração de HCl no gás, parece, pela análise da Figura 4.42, traduzir-se num aumento da percentagem de recuperação de cloro, resultante do aumento da retenção de cloro na fracção sólida. Por outro lado o decréscimo da recuperação do cloro com o aumento da quantidade de vapor, estará directamente relacionada com o decréscimo do teor de cloro no gás.

## 4.5. Efeito dos metais – Difracção RX

Com a realização de difracção de raio-X pretendeu-se, por um lado verificar sob que forma o cloro e o enxofre terão ficado retidos na fracção sólida (carbonizado e cinzas de ciclone), de modo a poder corroborar algumas das afirmações feitas nas secções anteriores, bem como se pretendeu ter uma visão mais clara relativamente a quais os metais que desempenharão um papel mais importante na retenção de cloro e enxofre na fracção sólida. No entanto, como se

verá mais adiante, por limitações técnicas, não foi possível retirar nenhuma conclusão relevante com base nos resultados de DRX.

O primeiro aspecto a destacar relativamente aos dados obtidos pela DRX prende-se com o facto de que quer as cinzas do ciclone, quer o resíduo carbonoso apresentarem elevados teores de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) o que poderá indicar, por um lado arrastamento de areia do leito e por outro uma separação não muito eficiente do resíduo carbonoso e do material usado como leito.

O segundo aspecto a apontar relaciona-se com o facto das cinzas do ciclone apresentarem um maior numero de espécies químicas na sua composição, pressupondo um arrastamento de material do resíduo carbonoso e/ou condensação de espécies de enxofre e de cloro na zona do ciclone, que apresenta uma temperatura inferior à temperatura de operação do gasificador (cerca de  $350^\circ\text{C}$ ).

Na Figura 4.44 e na Figura 4.45 apresentam-se, a titulo exemplificativo, os difractogramas obtidos, pela análise de DRX de carbonizado e cinzas de ciclone, obtidas para um ensaio, com a mistura CDR70CP30, a uma temperatura de  $850^\circ\text{C}$  para uma RE de 0,2 e um caudal de vapor de 5 g/min.

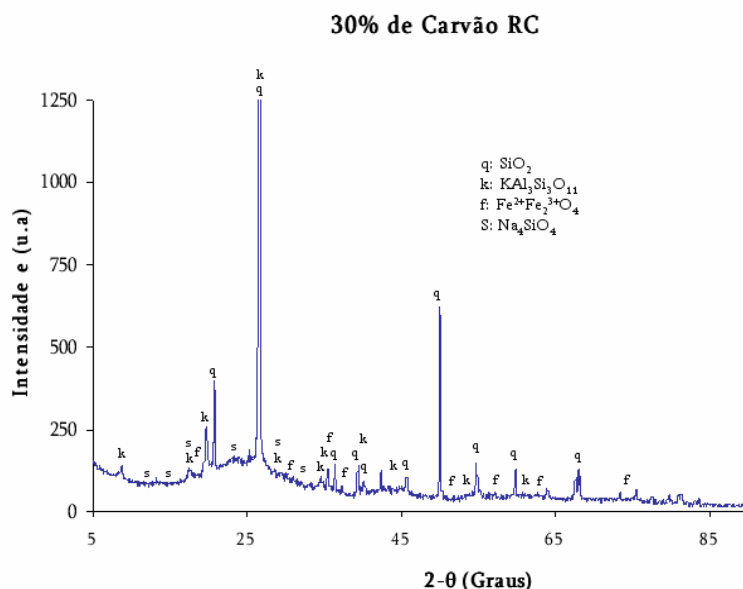


Figura 4.44: Difractograma do resíduo carbonoso resultante do ensaio CDR70CP30.

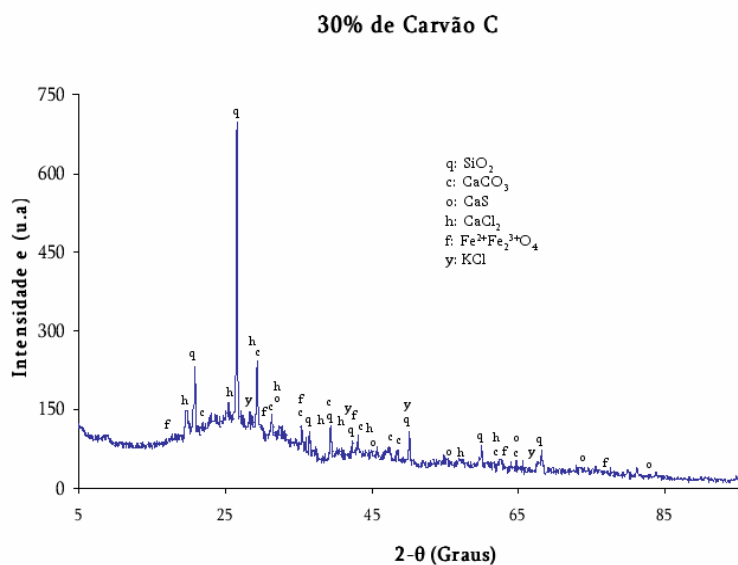


Figura 4.45: Difractograma das cinzas de ciclone resultantes do ensaio CDR70CP30.

O enxofre retido no carbonizado e nas cinzas de ciclone aparece fundamentalmente na forma de  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaS}$ . O cloro, por seu turno, surge fundamentalmente na forma de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ . Os resultados obtidos e apresentados nas figuras anteriores são de uma forma genérica semelhantes aos obtidos com carbonizado e cinzas resultantes dos outros ensaios.

Paralelamente ao referido, não se verificou em nenhuma circunstância uma diferenciação relativa às espécies encontradas nas cinzas e no ciclone.

Ao contrário do que seria expectável, os resultados da DRX, não foram conclusivos e não permitiram verificar, nenhuma evolução digna de registo em termos da formação de espécies metálicas de enxofre e de cloro, justificando-se a inclusão desta secção na dissertação, fundamentalmente, a título informativo do trabalho realizado.

## 4.6. Efeito de catalisadores

Nos próximos pontos serão apresentados alguns resultados relativos ao efeito da utilização (no leito) de diferentes aditivos na composição do gás produzido, bem como nos teores de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$ . Em todas as situações foi considerada a gasificação da mistura CDR70CP30, a uma temperatura de  $850^\circ\text{C}$ , com uma RE de 0,2 e um caudal de vapor constante (5 g/min).

Contudo, crê-se importante salientar alguns pontos antes de passar à apresentação dos resultados obtidos experimentalmente.

Considerando que o tema deste trabalho está centrado na formação de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$ , durante a co-gasificação de C.D.R. com carvão, a apresentação de resultados relativos à composição do gás (teores de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{C}_n\text{H}_m$ ) e aos parâmetros de gasificação, nomeadamente P.C.S., conversão energética e produção de gás, não será um aspecto primordial e fundamental na análise que se pretende fazer, surgindo, antes, como um complemento do trabalho efectuado.

Neste sentido, não será feita uma análise exaustiva dos resultados obtidos em termos do efeito de catalisadores na composição do gás e nos parâmetros de gasificação, optando-se, apenas, pela apresentação dos resultados obtidos.

Paralelamente, no que diz respeito ao efeito dos aditivos na formação de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$ , não será dada atenção à fracção sólida (nomeadamente retenção de enxofre e cloro no carbonizado e nas cinzas de ciclone).

Por um lado, e como foi ligeiramente abordado no ponto 4.3, a análise desta fracção apenas surge pela necessidade clarificar alguns fenómenos verificados na fase gasosa. Por outro lado, por dificuldades de separação das diversas fracções que constituem a fracção sólida aquando da utilização de aditivos (no ciclone e no leito serão recolhidas para além de cinzas e de carbono, partículas de areia e de aditivo), considera-se que qualquer tipo de conclusão retirada da análise destas fracções estaria envolta num elevado grau de incerteza, podendo conduzir a interpretações erradas de determinados fenómenos.

Não se considera, no entanto, que esta abordagem minimize a qualidade do trabalho apresentado, em especial considerando que os resultados obtidos com base na fracção gasosa são suficientemente claros para a compreensão do efeito dos aditivos na formação de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$ .

#### 4.6.1. Efeito na composição do gás

Na Figura 4.46, apresentam-se os resultados relativos ao efeito de diferentes catalisadores (e misturas) na composição do gás de gasificação. De referir que os resultados apresentados na referida figura são relativos a cenários em que a percentagem destes materiais representava 30% (m/m) do leito, à excepção do ensaio onde não foi utilizado qualquer tipo de aditivo (Sem Cat.), servindo de ponto de comparação.

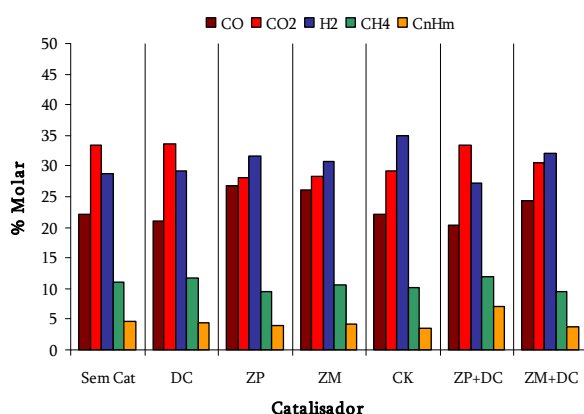


Figura 4.46: Efeito da adição de catalisadores no leito, 30% (m/m), na composição do gás produzido.

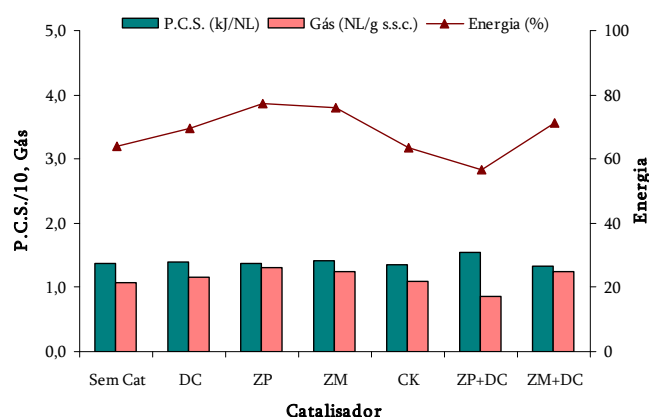


Figura 4.47: Efeito da adição de catalisadores no leito, 30% (m/m), nos parâmetros de gasificação.

Tal como na situação em que não foi utilizado qualquer tipo de catalisador no leito, também nos ensaios em que se utilizou dolomite calcinada (DC) e mistura de dolomite calcinada e óxido de zinco na forma de pélete (ZP+DC) a espécie dominante no gás produzido foi o CO<sub>2</sub>, com uma concentração de 33,5% (v/v), 33,6% (v/v) e 33,4% (v/v) respectivamente, enquanto nos restantes ensaios a espécie presente em maior concentração foi o H<sub>2</sub>, atingindo 31,7% (v/v) quando se utilizou ZP, 30,8% (v/v) com óxido de zinco moído (ZM), 34,9% (v/v) com o carbonato de potássio (CK) e 32% (v/v) quando se utilizou a mistura DC com ZM.

Nos ensaios com catalisador, o facto dos valores mais elevados de CO<sub>2</sub>, terem sido obtidos aquando da utilização de DC, poderá sugerir que durante os ensaios se tenha continuado a verificar o processo de calcinação com a consequente libertação de dióxido de carbono.

Relativamente aos hidrocarbonetos, quer CH<sub>4</sub> quer C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, as maiores concentrações no gás foram conseguidas aquando da utilização de ZP+DC, em que a concentração das referidas espécies atingiu os 12,0% (v/v) e os 7,1% (v/v) respectivamente, tendo sido nestas condições



que a concentração de CO apresentou o valor de concentração mais baixo, cerca de 20,4% (v/v).

No que diz respeito ao P.C.S. do gás produzido, verifica-se por análise da Figura 4.47, que o valor mais elevado (1,5 kJ/NL) foi atingido quando foi utilizada a mistura ZP+DC, tendo sido, também, neste cenário que se obteve maiores teores de hidrocarbonetos. Por contraponto, foi no cenário em que se utilizou ZM+DC que se obteve um P.C.S. mais baixo (1,3 kJ/NL) e uma concentração menor de hidrocarbonetos ( $\text{CH}_4 + \text{C}_n\text{H}_m$ ) cerca de 13% (v/v), demonstrando estes resultados uma forte dependência do P.C.S. relativamente à concentração de hidrocarbonetos no gás.

Paralelamente, foi na situação em que foi utilizado, apenas, ZP e ZM que se verificou por um lado uma maior conversão energética 77,2% e 75,8%, respectivamente, e que a produção de gás foi maior 1,3 NL/g ssc e 1,2 NL/g ssc, respectivamente (embora no ensaio em que apenas foi utilizada DC se tivesse registado um caudal de gás idêntico ao verificado, aquando da utilização de ZM).

Como se verá adiante, a utilização de óxido de zinco moído conduziu aos melhores resultados em termos de redução da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  da corrente gasosa, pelo que foi decidido realizar ensaios em que foi feita variar a concentração deste material no leito. Neste sentido apresenta-se de seguida a Figura 4.48 e a Figura 4.49 relativas ao efeito de diferentes percentagens de ZM no leito, (entre 5% (m/m) e 30% (m/m)) quer na composição do gás, quer nos parâmetros de gasificação.

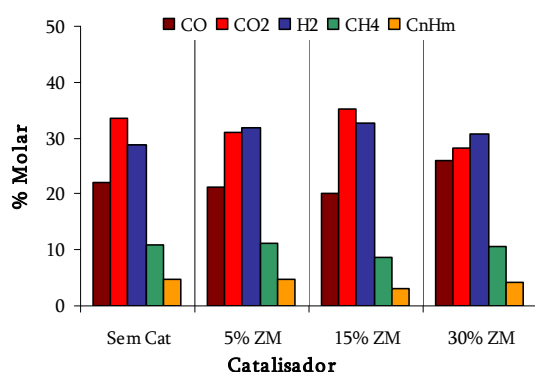


Figura 4.48: Efeito do aumento da quantidade de ZM na composição do gás de gasificação.

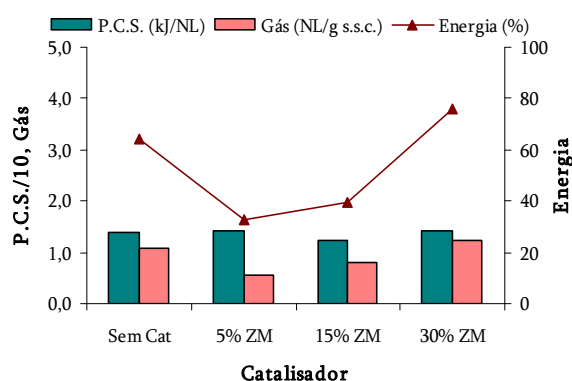


Figura 4.49: Efeito do aumento da quantidade de ZM nos parâmetros de gasificação.

Comparativamente ao ensaio sem catalisador, o aumento da quantidade de ZM no leito de 5% (m/m) para 30% (m/m) parece ter conduzido a um aumento da concentração  $H_2$  no gás, passando de 28,7% (v/v) quando não foi utilizado ZM, para 32,7% (v/v) quando se utilizou 15% (m/m) de ZM e para 30,8% (v/v) quando foi adicionado 30% (m/m) de ZM ao leito.

Comportamento inverso parece ter sido verificado para a concentração de  $CH_4$  cujos teores no gás diminuíram com a introdução de ZM, passando de 11,0% (v/v) para 8,7% (v/v), quando foi aumentada a quantidade de ZM no leito de 0% (m/m) para 15% (m/m), tendo a concentração desta espécie aumentado até aos 10,6% (v/v) com o aumento da quantidade de ZM de 15% (m/m) para 30% (m/m). No que diz respeito aos teores de  $C_nH_m$ , estes não parecem ter sido grandemente afectados pela introdução de ZM, uma vez que a sua concentração se manteve sensivelmente constante (embora se tenha atingido um mínimo, 3,1% (v/v), quando se utilizou 15% (m/m) de ZM).

Relativamente à concentração de CO, foi no ensaio em que se utilizou 30% (m/m) de ZM que se registou a maior concentração desta espécie no gás (26,0% (v/v)), tendo-se verificado que a utilização desta quantidade de óxido de zinco moído conduziu aos teores mais baixos de  $CO_2$  (28,3% (v/v)).

A variação do teor de ZM no leito (de 0% (m/m) para 30% (m/m)) não parece ter conduzido a variações no P.C.S. do gás produzido, tendo-se verificado que em todas as situações à excepção do ensaio com 15% de ZM, cujo P.C.S. do gás foi de 1,2 kJ/NL, o poder calorífico superior do gás se manteve em 1,4 kJ/NL.

O caudal de gás produzido e a conversão energética parecem apresentar as mesmas tendências. De facto a utilização de 5% (m/m) de ZM conduziu a um decréscimo do caudal de gás, de 1,1 NL/g ssc para 0,6 NL/g ssc e da conversão energética de 64,1% para 33%, em comparação com o cenário em que não foi utilizado qualquer catalisador, tendo-se registado, para quantidades superiores de ZM, um aumento do caudal de gás e da conversão energética, atingindo-se os valores mais elevados destes parâmetros, 1,2 NL/g scc. e 75,8% respectivamente, quando se utilizou 30% (m/m) de ZM.

Na Figura 4.50 apresenta-se o efeito da adição de 5% (m/m) de ZM, 5% (m/m) de óxido de ferro (OF) e 5% (m/m) de mistura de ZM+OF ao leito, na composição do gás de gasificação

produzido, comparando-se os resultados com os obtidos para o cenário em que não foram utilizados quaisquer tipos de catalisadores.

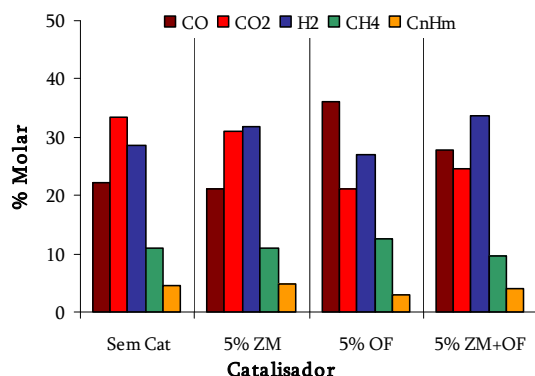


Figura 4.50: Efeito de ZM e OF na composição do gás de gasificação.

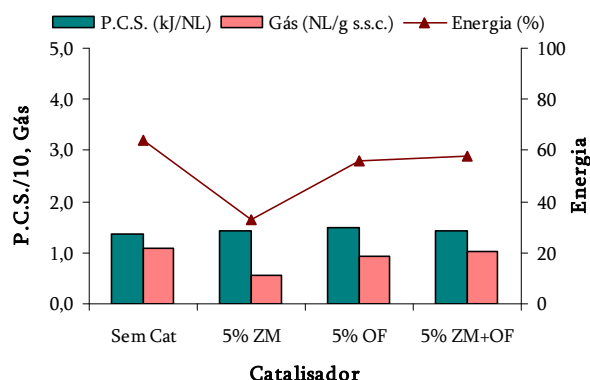


Figura 4.51: Efeito de ZM e OF nos parâmetros de gasificação.

A utilização de OF (5% (m/m) no leite), conduziu à maior concentração de CO (36,1% (v/v)) e à concentração mais baixa de CO<sub>2</sub> (21,0% (v/v)). Por outro lado, parece verificar-se, pela análise da Figura 4.50, que foi também nesta situação que se conseguiram valores mais reduzidos de H<sub>2</sub>, cerca de 27,1% (v/v) e de C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> (3,0% (v/v)) e valores máximos de CH<sub>4</sub>, cuja concentração atingiu os 12,7% (v/v).

De igual forma, verificou-se que o P.C.S. foi máximo quando foi utilizado 5% (m/m) de OF, atingindo-se 1,5 kJ/NL e que em todas as outras situações o P.C.S. não sofreu qualquer alteração mantendo-se constante em 1,4 kJ/NL. Por outro lado as maiores produções de gás foram conseguidas quando não se utilizou catalisador (1,1 NL/g ssc) e quando se utilizou a mistura de ZM+OF (1,0 NL/g ssc) assim como foram nestas situações que foram conseguidas as maiores conversões energéticas (64,1% e 57,6% respectivamente).

#### 4.6.2. Efeito na concentração de H<sub>2</sub>S

Na Figura 4.52 apresenta-se o efeito da adição de diversos catalisadores, representando 30% (m/m) do leite, na concentração de H<sub>2</sub>S na corrente gasosa, bem como na conversão do enxofre alimentado em H<sub>2</sub>S. Tal como no ponto anterior, todos os resultados são relativos a uma mistura CDR70CP30, para uma temperatura de 850°C, uma RE de 0,2 e um caudal de vapor constante de 5 g/min.

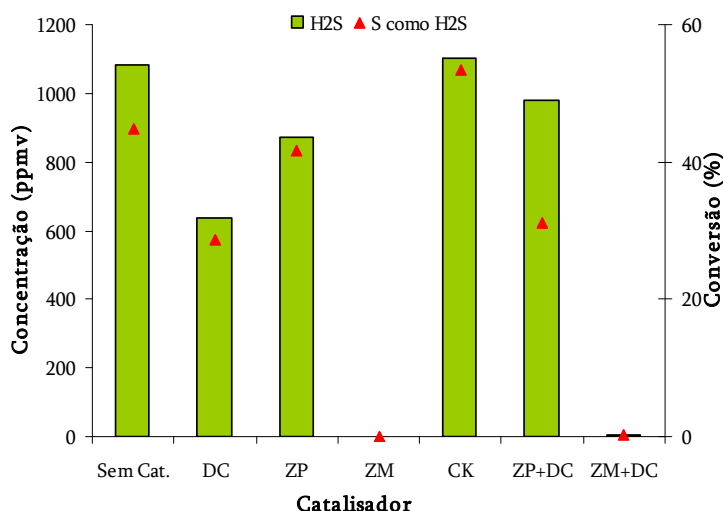


Figura 4.52: Efeito da adição de catalisadores no leito, 30% (m/m), na concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  na corrente gasosa.

Numa primeira análise da Figura 4.52, e independentemente do tipo (à excepção do CK), parece que a utilização de aditivos (30% (m/m)) conduz a uma redução da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  no gás, comparativamente à situação em que não foi utilizado qualquer tipo de catalisador.

Considerando o efeito da dolomite, os resultados parecem confirmar as informações fornecidas por um conjunto bastante abrangente de autores como Yrjas *et al.* (1996), Maes *et al.* (1997), Partanen (2004) e Elled *et al.* (2006), entre outros, anteriormente referidos, que sugerem que a utilização de espécies com cálcio, como a dolomite, conduz a uma redução da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  na corrente gasosa seguindo as reacções 2.44, 2.45 e 2.46.

Os resultados parecem também confirmar a informação fornecida por Attar (1978), que indica que a remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  nunca é total devido a, segundo o autor, limitações termodinâmicas de algumas reacções envolvidas, nomeadamente a reacção 2.44 e a reacção 2.46. Por outro lado, a concentração final de  $\text{H}_2\text{S}$  no gás (639 ppmv), em resultado da utilização da dolomite calcinada, foi superior à sugerida por Van Paasen *et al.* (2006) (a variar entre 50 ppmv a 100 ppmv).

A conversão de enxofre em  $\text{H}_2\text{S}$ , aquando da utilização de DC (30% (m/m)) foi de 28,7%, bastante inferior à verificada quando não foi utilizado qualquer tipo de aditivo (44,9%). Este facto poderá estar associado à formação de espécies como  $\text{CaS}$  que terão sido retidas na fracção sólida.

Embora a conversão mencionada no parágrafo anterior seja apenas de 28,7%, pressupondo uma elevada retenção de enxofre como CaS, os resultados da pesquisa bibliográfica poderão sugerir que a conversão de enxofre em H<sub>2</sub>S poderia ser ainda menor. De acordo com Yrjas *et al.* (1996) a formação de CaS, quando é utilizada dolomite, poderá ser reduzida pela formação de camadas na superfície do catalisador impedindo o continuar da reacção, sendo para tal, segundo os autores, necessária a existência de CO<sub>2</sub>.

De facto, verificou-se que neste ensaio existiu uma elevada produção de CO<sub>2</sub>, cerca de 33,6% (v/v), sendo aliás a concentração mais elevada (neste grupo de ensaios), assim como foi observada a formação de alguns aglomerados no leito, o que poderá de alguma maneira confirmar as informações de Yrjas *et al.* (1996).

A utilização de óxido de zinco na forma de pélete, embora tenha conduzido a uma diminuição dos teores de H<sub>2</sub>S no gás, comparativamente à situação em que não foi utilizado catalisador (passando de 1081 ppmv para 869 ppmv), não parece ter sido tão eficaz quanto a utilização de DC, como é possível verificar na Figura 4.52, uma vez que a concentração de H<sub>2</sub>S bem como a conversão de enxofre em sulfureto de hidrogénio foram mais elevadas aquando da utilização de ZP.

Tal facto poderá não estar associado à menor eficiência do óxido de zinco em relação à dolomite, mas ao facto do catalisador de zinco utilizado ter sido alimentado ao reactor na forma de pélete, enquanto a dolomite tinha uma granulometria semelhante à da areia utilizada, significando que a área de superfície do catalisador de zinco seria inferior, conduzindo a uma menor eficiência na remoção de H<sub>2</sub>S da corrente gasosa.

A teoria apresentada no parágrafo anterior parece ser confirmada pelos resultados obtidos pela utilização de ZM, que corresponde ao resultado da moagem das péletes de óxido de zinco até uma granulometria semelhante à da areia utilizada (360µm). De facto, a utilização de óxido de zinco moído, conduziu a uma concentração de H<sub>2</sub>S na corrente gasosa bastante próxima de zero, bem como conduziu a uma quase inexistência de conversão de enxofre do combustível em H<sub>2</sub>S, demonstrando ser o aditivo mais eficiente (dos estudados), em termos de remoção de H<sub>2</sub>S.

Dos catalisadores estudados e cujos resultados são apresentados na Figura 4.52, o carbonato de potássio, mostrou ser o menos eficiente. A explicação para tal facto estará, eventualmente, associada à sinterização massiva do leito observada aquando da utilização deste material, como aliás seria previsível.

Outro aspecto interessante prende-se com a utilização de misturas de 50% (m/m) de DC com 50% (m/m) de ZP e de 50% (m/m) de DC com 50% (m/m) de ZM (representando 30% (m/m) do leito), em que como se pode verificar pela Figura 4.52 o óxido de zinco quer na forma de pélete quer na forma moída parece ter um papel predominante em relação à dolomite, uma vez que aquando da utilização de ZP+DM a concentração de  $H_2S$  foi de 979 ppmv e a conversão de enxofre em  $H_2S$  de 31%, ou seja semelhante aos resultados obtidos para a utilização de ZP, enquanto a utilização de ZM+DC, conduziu a concentrações de  $H_2S$  e de conversões próximas de zero, ou seja a resultados semelhantes àqueles verificados aquando da utilização de ZM.

Fazendo uma comparação entre os três materiais, nomeadamente  $ZnO$ ,  $CaO$  e  $K_2CO_3$ , o que demonstrou ser mais eficiente na remoção de  $H_2S$  da corrente gasosa foi o  $ZnO$ , seguido do  $CaO$  e por ultimo o  $K_2CO_3$ , o que parece estar de acordo com o que seria previsível de acordo com a energia livre de Gibbs (Quadro F1, Quadro F3 e Quadro F5), uma vez que a reacção do  $ZnO$  com  $H_2S$  é a que apresenta uma  $\Delta G$  mais negativa, seguindo-se o  $CaO$  e o  $K_2CO_3$ . Estes aspectos de natureza termodinâmica parecem comprovar que a reduzida eficiência da ZP, em comparação com DC, se deverá, efectivamente, ao facto de ter sido utilizado o óxido de zinco na forma de pélete.

Para além do que foi referido seria de prever que o efeito da DC, na remoção de  $H_2S$  da corrente gasosa, fosse possivelmente mais marcado, no entanto o facto de se ter identificado  $CaCO_3$  na sua composição (Quadro 3.6), demonstrando que a dolomite não estaria totalmente calcinada, pode ter reduzido à eficiência obtida pois a reacção entre o  $CaCO_3$  e o  $H_2S$  terá menos probabilidade de ocorrer, comparativamente à reacção entre  $CaO$  e  $H_2S$ , uma vez que para esta última a  $\Delta G$  é mais negativa (Quadro F2).

Tendo-se verificado uma maior eficiência da remoção de  $H_2S$  da corrente gasosa, aquando da utilização de 30% (m/m) de ZM, no leito, foi definido um conjunto de ensaios onde se

testaram diversas quantidades de ZM, afim de determinar a influência da quantidade de ZM na concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  no gás.

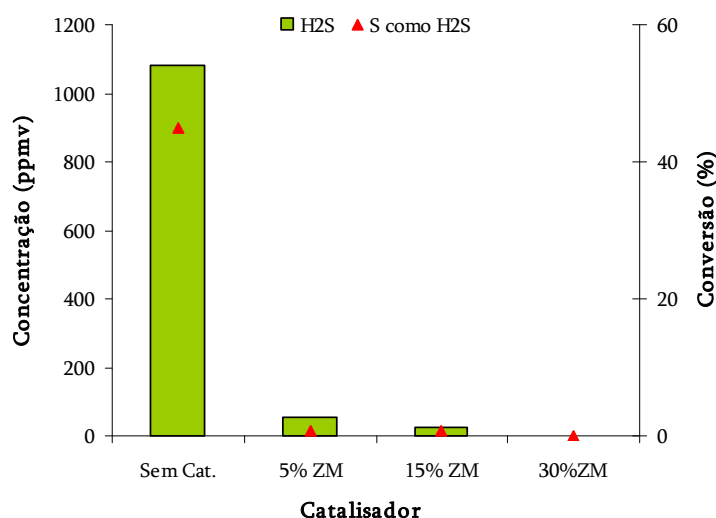


Figura 4.53: Efeito do aumento da quantidade de ZM na concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  na corrente gasosa.

Por observação da Figura 4.53 verifica-se que a utilização de ZM, mesmo em pequenas quantidades no leito (5% (m/m)-o que representa 50g), conduz a uma remoção substancial de  $\text{H}_2\text{S}$  da corrente gasosa, bem como da conversão de enxofre em  $\text{H}_2\text{S}$ . Sendo de igual modo visível na Figura 4.53, como seria expectável, que o aumento da quantidade de ZM no leito conduz a uma redução de sulfureto de hidrogénio, pela presumível formação de  $\text{ZnS}$ .

Na Figura 4.54, apresentam-se os resultados relativos à adição ao leito de 5% (m/m) de ZM, 5% (m/m) de OF e 5% (m/m) de uma mistura de ZM+OF (50% (m/m) de cada). A utilização destas quantidades deveu-se fundamentalmente à impossibilidade de utilizar o óxido de ferro existente no DEECA/INETI em quantidades superiores, devido ao reduzido tamanho das partículas e ao facto de serem demasiado leves, sendo portanto arrastadas com a corrente gasosa, causando problemas de entupimento no ciclone e nas tubagens a jusante.

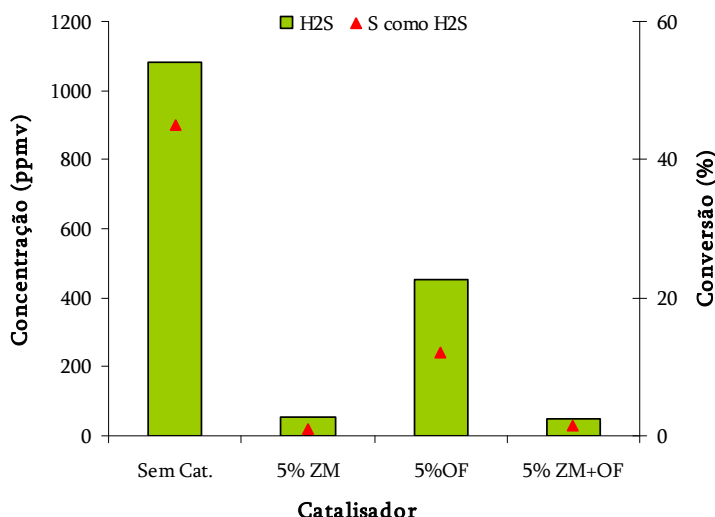


Figura 4.54: Efeito da adição de ZM e OF na concentração de H<sub>2</sub>S na corrente gasosa.

Novamente a utilização de ZM parece ter um papel preponderante, uma vez que nas quantidades utilizadas, os resultados obtidos em termos de concentração de H<sub>2</sub>S e de conversão de enxofre em H<sub>2</sub>S, aquando da utilização de ZM+OF, são bastante semelhantes àqueles obtidos quando apenas se utilizou ZM.

No entanto, um aspecto bastante interessante prende-se com o facto da utilização de 5% (m/m) de OF no leito ter conduzido a menores concentrações de H<sub>2</sub>S no gás (452 ppmv) e a menores conversões de enxofre em H<sub>2</sub>S (12%), em comparação com a utilização de DC, CK, ZP e ZP+DC, mesmo em quantidades superiores às utilizadas de OF, 30% (m/m), Figura 4.54, fazendo dele, entre os catalisadores estudados, o mais eficiente a seguir ao ZM.

Nesta lógica os resultados obtidos relativamente ao efeito do OF, parecem confirmar os estudos de Ko *et al.* (2006), que referem que os óxidos de ferro são bastante eficientes na remoção de H<sub>2</sub>S da corrente gasosa. Por outro lado, segundo os mesmos autores (e como discutido no ponto 2.4.6.3), a presença de CO, deverá favorecer a remoção de H<sub>2</sub>S pela sua reacção com o óxido de ferro, enquanto o H<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub> têm um efeito contrário ao do CO, o que poderá de algum modo ajudar a compreender a afirmação feita no parágrafo anterior.

Na realidade, a utilização de OF (mesmo representando apenas 5% (m/m) do leito), conduziu a um valor de concentração de CO de 36,1% (v/v). Valor bastante superior ao obtido em qualquer dos ensaios em que foram utilizados 30% de catalisador (mesmo considerando as misturas de óxido de zinco com dolomite calcinada), por contraponto a concentração de CO<sub>2</sub> e



H<sub>2</sub>, foi de 21% (v/v) e 27,1% (v/v) respectivamente, quando foi utilizado OF, tendo sido os valores mais reduzidos de todos os ensaios realizados, para o efeito do catalisador, o que tendo em consideração os resultados obtidos, parece estar de acordo com Ko *et al.* (2006).

Apesar do referido, os resultados apresentados anteriormente parecem estar em contradição com o que seria expectável de acordo com aspectos de natureza termodinâmica, uma vez que a  $\Delta G$  relativa à reacção entre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com H<sub>2</sub>S é mais negativa (Quadro F7) do que a reacção entre o ZnO e H<sub>2</sub>S (Quadro F3). No entanto o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> introduzido no leito, poderá ter sofrido uma dissociação (parcial) formando-se FeO cuja reacção com H<sub>2</sub>S apresenta pouca probabilidade de acontecer uma vez que  $\Delta G = -47703,4$  J, resultando numa diminuição de eficiência, relativamente ao esperado, em comparação com a utilização de ZM.

#### 4.6.3. Efeito na concentração de HCl

Seguindo a lógica do ponto anterior, apresenta-se na Figura 4.55 o efeito da adição de diversos catalisadores (no leito) na concentração de HCl na corrente gasosa, tal como se apresenta a conversão de cloro alimentado com o combustível em HCl. Todos os pontos apresentados na Figura 4.55 são respeitantes à adição de 30% (m/m) de diversos materiais ao leito.

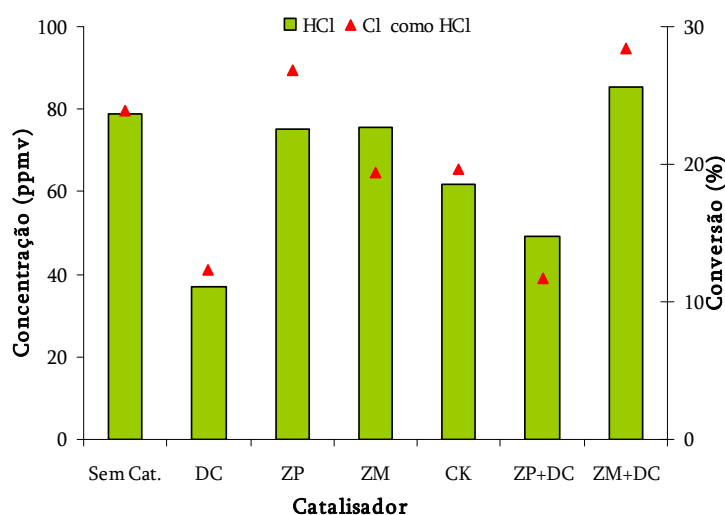


Figura 4.55: Efeito da adição de catalisadores no leito, 30% (m/m), na concentração de HCl na corrente gasosa.

Por análise da Figura 4.55, verifica-se que apenas a utilização de DC, CK e mistura de ZP+DC, conduziram a uma redução efectiva dos teores de HCl na corrente gasosa, comparativamente ao cenário em que não foi utilizado qualquer tipo de catalisador, verificando-se um decréscimo nos teores de HCl, de 78,99 ppmv, para 36,83 ppmv, 61,59 ppmv e 49,31 ppmv, respectivamente.

O ZP e o ZM, não pareceram mostrar eficiência na remoção de HCl, nem tão pouco se verificou uma diferença, digna de registo, entre a utilização de ZP e ZM. Enquanto a utilização de ZM+DC, parece ter conduzido a um aumento dos teores de HCl comparativamente à situação em que não foi utilizado catalisador, atingindo-se os 85,50 ppmv (sendo, aliás o cenário que conduziu a maiores teores de HCl no gás), provavelmente devido a desvios experimentais.

Pelo apresentado nos parágrafos anteriores, e tendo em consideração o verificado para o caso do enxofre, ponto 4.6.2, verificam-se diferenças significativas entre o efeito que os materiais estudados parecem ter no H<sub>2</sub>S e no HCl.

Para uma atmosfera de combustão Wey *et al.* (2008) verificaram que a eficiência do óxido de cálcio na remoção de HCl da corrente gasosa a 800°C pode atingir 60%. No caso específico analisado na Figura 4.55, em atmosfera de gasificação e a 850°C a utilização de dolomite calcinada conduziu a uma eficiência de remoção de 54%.

Pela pesquisa bibliográfica realizada é provável que o CaO presente na dolomite reaja com o HCl formando-se H<sub>2</sub>O e CaCl<sub>2</sub> reduzindo, assim, a concentração de HCl no gás.

Ainda de acordo com autores como Weinell *et al.* (1992) a temperatura óptima para a reacção entre o HCl e o CaO situa-se no intervalo entre 500 e 600°C, o que permitirá pressupor a possibilidade de obtenção de maiores eficiências da remoção de HCl com DC caso se utilizassem gamas de temperatura mais baixas. De facto, analisando a informação apresentada no Quadro F11 é possível verificar que a reacção entre HCl e CaO terá maior probabilidade em ocorrer à medida que a temperatura diminui, confirmando-se assim os resultados dos autores referidos.

A utilização de óxido de zinco em forma de pélete ou na forma de pó (ZP ou ZM), não se mostrou muito eficiente na remoção de HCl, tendo os valores finais de concentração de HCl sido semelhantes à situação em que não foi utilizado qualquer catalisador.

Os resultados obtidos com o zinco para o HCl deverão ser analisados tendo em consideração os resultados obtidos para o H<sub>2</sub>S, aquando da utilização dos mesmos materiais.

Tendo em atenção o trabalho de Gupta *et al.* (2000) o ZnO ao reagir com o HCl irá formar ZnCl<sub>2</sub>, que na presença de H<sub>2</sub>S poderá originar ZnS e HCl, ou seja reduz a emissão de sulfureto de hidrogénio com os gases e “favorece” a emissão de HCl. Tal facto, justificaria o comportamento verificado relativamente ao efeito do óxido de zinco na concentração de HCl, apresentado na figura anterior, sendo corroborado pelo efeito no H<sub>2</sub>S, apresentado na Figura 4.55, embora fossem expectáveis maiores diferenças entre o efeito de ZM e ZP na concentração de HCl do que as verificadas.

Embora tenha conduzido à aglomeração do leito, a utilização de CK, parece não só ter resultado na diminuição de HCl na corrente gasosa como em termos comparativos, parece ter conduzido a melhores resultados do que a utilização de óxido de zinco e de misturas de ZM+DC.

Tendo em consideração o trabalho de Newby *et al.* (2001) a reacção entre o carbonato de potássio e o cloreto de hidrogénio deverá seguir a reacção 2.82, anteriormente apresentada, tendo os autores referido que a utilização deste material tem mostrado bons resultados na remoção de HCl da corrente gasosa.

Os resultados apresentados são bastante coerentes com o que seria previsível tendo em consideração alguns parâmetros termodinâmicos. De facto comparando a informação disponibilizada no Quadro F11, no Quadro F13 e no Quadro F15, verifica-se que a reacção do HCl com o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é mais favorecida do que a reacção com ZnO ou com CaO, justificando-se desta forma o facto de que embora as condições de reacção tenham sido alteradas pela sinterização do leito, aquando da utilização de CK, os resultados obtidos foram mais satisfatórios do que os obtidos com a utilização de óxido de zinco, quer em forma de pó quer em forma de pélete.

Tendo em consideração o procedimento seguido para o estudo do efeito de aditivos na remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ , apresenta-se de seguida a Figura 4.56 onde se poderão observar os resultados relativos ao efeito do aumento de ZM no leito, nos teores de HCl no gás.

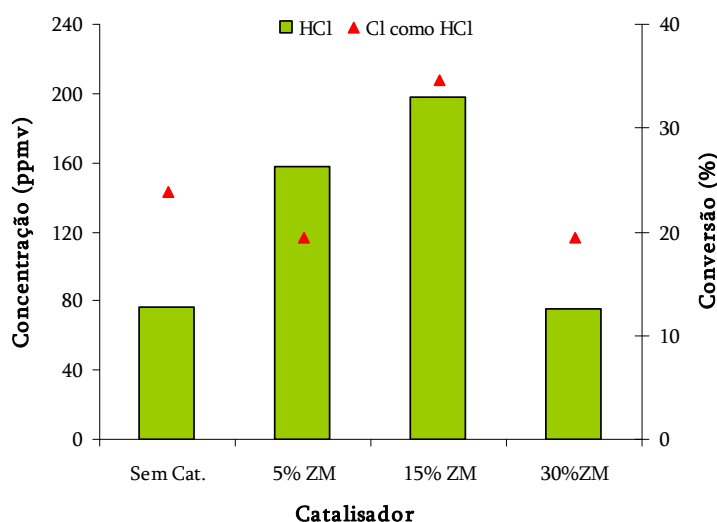


Figura 4.56: Efeito do aumento da quantidade de ZM na concentração de HCl na corrente gasosa.

O aumento da quantidade de ZM, até 15% (m/m) parece ter conduzido a um aumento dos teores de HCl no gás, até 198 ppmv tendo-se verificado um decréscimo dos teores desta espécie quando se utilizou 30% (m/m) de ZM no leito, atingindo-se uma concentração de 75,5 ppmv, muito próxima daquela obtida quando não foi utilizado qualquer tipo de material no leito (78,9 ppmv).

Considerando como válida a explicação fornecida anteriormente relativa ao efeito do óxido de zinco na concentração de HCl e  $\text{H}_2\text{S}$ , no limite, e considerando caudais constantes de alimentação de combustível e de produção de gás, a sua presença deveria contribuir para a manutenção dos teores de HCl comparativamente a uma situação em que não fosse utilizado qualquer tipo de material no leito. No entanto verificou-se, como já referido, um aumento dos teores de HCl no gás com o aumento da quantidade de óxido de zinco (até 15% (m/m)).

A informação apresentada, parece sugerir que para além do efeito  $\text{ZnO}/\text{HCl}/\text{H}_2\text{S}$  já referido, existirão outros efeitos relacionados paralelos pelo menos até à situação em que se utilizou 15% (m/m) de ZM.

Uma possível explicação poderá estar relacionada com o facto da adição de ZnO conduzir a uma diminuição da retenção de cloro na fracção sólida pela formação de, por exemplo, zincatos de cálcio, sódio ou potássio, conduzindo assim a uma diminuição de possíveis sítios de ligação de cloro na fracção sólida, ou a uma diminuição da formação de cloretos de metais alcalinos conduzindo a um aumento da concentração de HCl.

Outra possível explicação poderá estar relacionada com o facto de se ter utilizado vapor de água nos ensaios, deslocando-se o equilíbrio da reacção 2.83 nos sentido dos reagentes.

Seria no entanto expectável que quando se utilizasse 30% (m/m) de ZM, se continuasse a assistir a um aumento dos teores de HCl. Uma possível explicação para o fenómeno verificado passa pela quantidade de ZM utilizada e pelo facto de, ao ter uma reduzida granulometria, apresentar uma maior área específica, crendo-se que a quantidade utilizada será suficiente para reduzir a concentração de H<sub>2</sub>S e de HCl na corrente gasosa.

Na figura 4.57, apresenta-se o efeito da adição de 5% (m/m) de ZM, 5% (m/m) de OF e de uma mistura de ZM com OF.

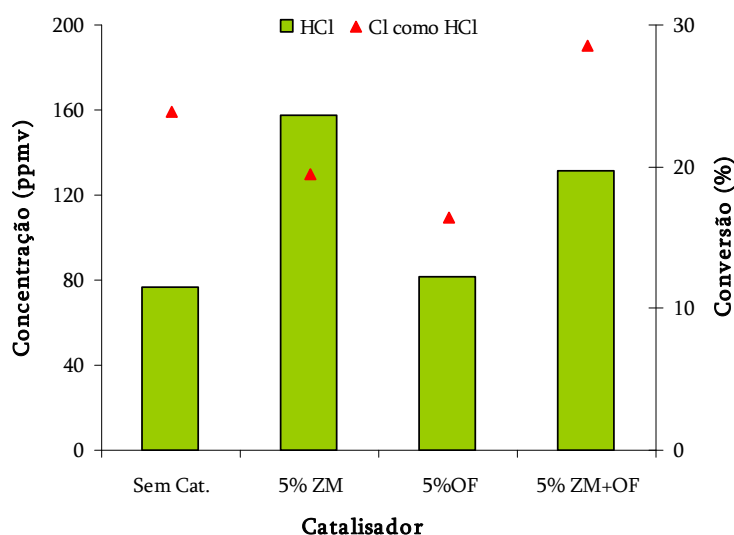


Figura 4.57: Efeito de ZM e OF na concentração de HCl na corrente gasosa.

Aparentemente nenhum dos materiais utilizados (cujos resultados se apresentam na Figura 4.57) se mostrou eficiente na remoção de HCl da corrente gasosa. Relativamente ao OF, os resultados demonstram que terá mais afinidade para reagir com o H<sub>2</sub>S do que com o HCl,

facto que é igualmente corroborado termodinamicamente, uma vez que a  $\Delta G$ , para a reacção entre o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  é de  $-132290 \text{ J}$  e para a reacção com  $\text{HCl}$  é de  $+425981 \text{ J}$ , (na realidade o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  parece ser o material menos eficiente na remoção de  $\text{HCl}$ , dos estudados, uma vez que é o que apresenta maior  $\Delta G$ ).

## *Capítulo V*

### **5. Simulação**

Os resultados apresentados nesta secção serão divididos em duas partes. Na primeira serão apresentados resultados considerados teóricos, onde se pretende ter uma visão global do efeito da presença de metais, na formação de espécies de enxofre e cloro (um estudo semelhante em termos do efeito dos parâmetros operacionais é apresentado em anexo).

Na análise destes resultados não haverá a preocupação de os tentar enquadrar com os resultados obtidos experimentalmente, a análise será feita apenas à luz das tendências observadas, sendo feitas algumas referências à bibliografia pesquisada.

Na segunda parte apresentam-se resultados relativos aos ensaios realizados, onde foram recriadas as condições experimentais, e onde é feita uma comparação entre os resultados experimentais e os resultados obtidos com o FactSage.

#### **5.1.Efeito dos metais**

A simulação do efeito dos metais nos teores de  $H_2S$  e  $HCl$  foi realizada considerando uma mistura CDR70CP30 (6,3 g/min), uma RE de 0,2, um caudal de vapor, constante, de 5 g/min e uma temperatura de 850°C.

##### **5.1.1. Efeito do Cálcio**

Na Figura 5.1, apresenta-se o efeito da variação da razão  $Ca/C$  na formação de  $H_2S$  por grama de combustível alimentado, nas condições anteriormente referidas.

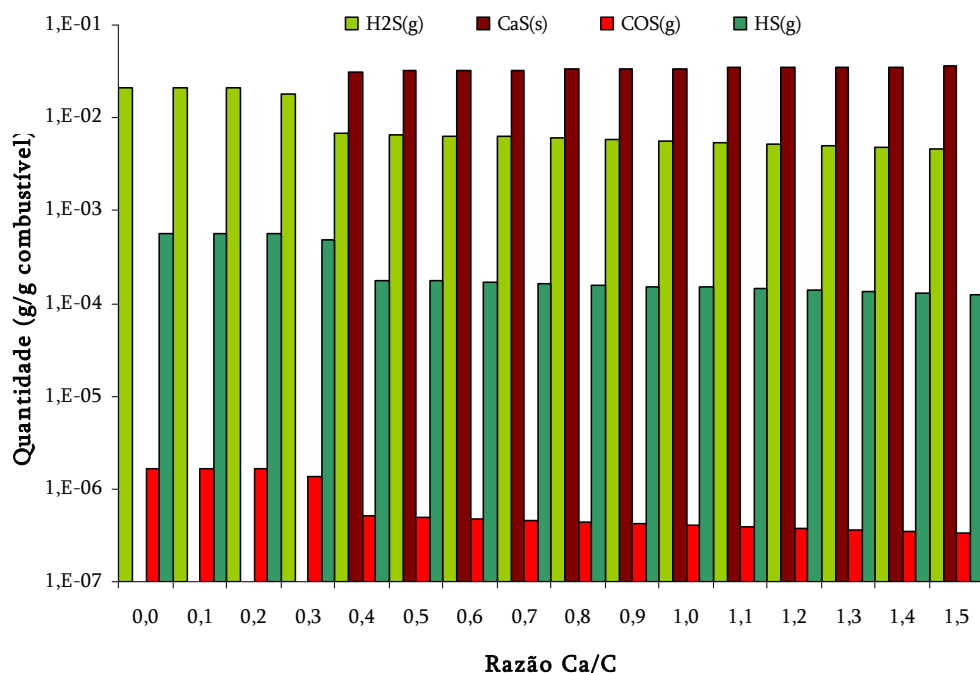


Figura 5.1: Simulação do efeito da variação da razão Ca/C na formação de espécies de enxofre.

Por análise da figura anterior parece verificar-se um claro decréscimo dos teores de H<sub>2</sub>S na corrente gasosa com o aumento da razão Ca/C, ao mesmo tempo que se verifica um aumento dos níveis de CaS<sub>(s)</sub>, sugerindo que o cálcio, pelo menos nas condições estudadas, poderá, de facto, actuar como um agente para a remoção de enxofre da corrente gasosa, confirmando-se os resultados apresentados por autores como Attar (1978), entre outros, que demonstram uma relação entre o aumento de cálcio e a redução da formação de espécies de enxofre como o H<sub>2</sub>S.

O efeito que o cálcio parece ter na formação de H<sub>2</sub>S é, na realidade, semelhante ao seu papel na formação de outras espécies de enxofre em fase gasosa como COS e HS, cujos teores no gás diminuem de igual modo com o aumento da razão Ca/C (em especial a partir da razão Ca/C de 0,2). Independentemente da relação Ca/S, evidenciada na Figura 5.1, o H<sub>2</sub>S é, em todos os cenários considerados, a principal espécie de enxofre na fase gasosa.

O efeito da variação da quantidade de cálcio (razão Ca/C) nos níveis de HCl apresenta-se na Figura 5.2.



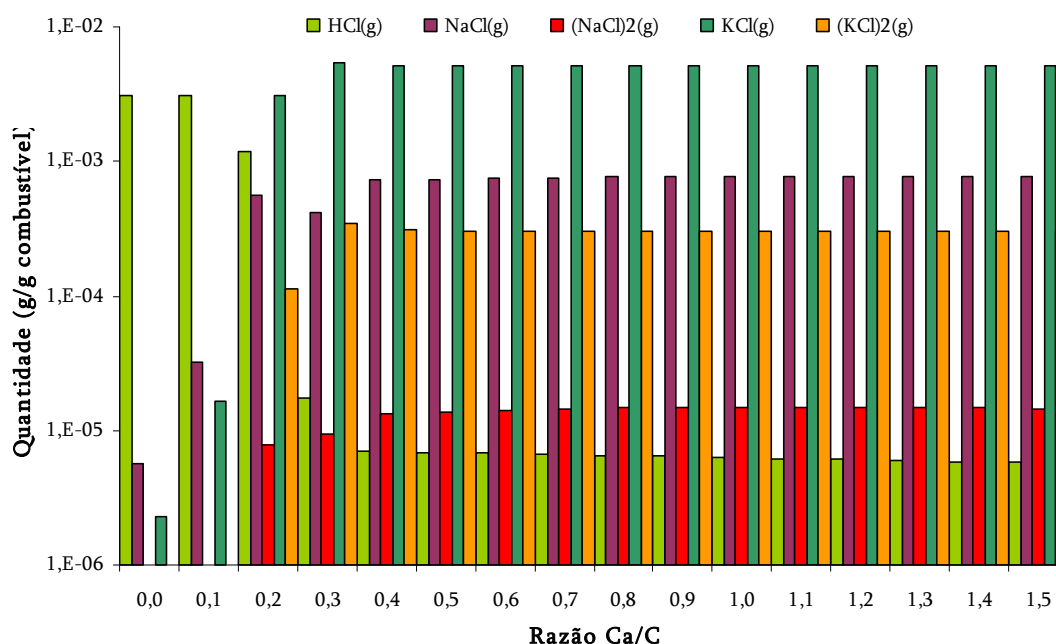


Figura 5.2: Simulação do efeito da variação da razão Ca/C na formação de espécies de cloro.

Os resultados apresentados na Figura 5.2 relativos ao efeito da quantidade de cálcio na liberação de HCl na corrente gasosa parecem estar de acordo com os resultados apresentados por autores como Wei *et al.* (2002), entre outros, que sugerem uma relação entre os teores de metais alcalinos e alcalino-terrosos e a redução da emissão de HCl. De facto, verifica-se que o aumento da razão Ca/C conduziu a um decréscimo acentuado dos teores de HCl na corrente gasosa, cerca de 99,8%, em todo o intervalo estudado, parecendo sugerir uma estreita relação entre o Ca e o Cl (em especial se for considerado o facto do aumento da razão Ca/C entre 0,0 e 0,2 ter conduzido a um decréscimo de 61,7% nos teores de HCl).

Contudo, o decréscimo dos teores de HCl no gás não se parece traduzir na formação de cloreto de cálcio, como poderia ser expectável, verificando-se antes, por análise da Figura 5.2, que o referido decréscimo foi conseguido pela reacção entre o cloro e o potássio e entre o cloro e o sódio, uma vez que as concentrações destes cloretos aumentam com o decréscimo da concentração de HCl.

Parece, portanto, que embora eficiente na “remoção” de HCl o cálcio tem um papel indirecto, favorecendo a ligação do cloro a outros metais. Furmisky *et al.* (2003) relataram um fenómeno semelhante ao apresentado na Figura 5.2, sugerindo, como já anteriormente referido, que o  $\text{CaCl}_2$ , possivelmente, formado por reacção entre o cálcio e o cloro, poderá

reagir com, por exemplo, óxidos de sódio e/ou potássio, resultando na formação de cloretos, de acordo com a reacção 2.67, anteriormente apresentada.

De facto, tendo em consideração o Quadro F19 e o Quadro F20, verifica-se, com base na energia livre de Gibbs, que ambas as reacções são possíveis de ocorrer a 850°C, sendo que, no entanto, a reacção com  $K_2O$  deverá ser mais favorecida ( $\Delta G$  mais negativa).

Para além da explicação apresentada anteriormente, outra possível explicação, que aponta igualmente para o papel indirecto do cálcio na “remoção” de HCl da corrente gasosa, poderá ser válida. O facto do aumento de cálcio conduzir a um aumento de cloretos de sódio e de potássio, parece sugerir que desempenhará um papel importante na “libertação” de sódio e potássio, tornando-os disponíveis para a ligação com o cloro. Um dos possíveis mecanismos envolverá, de acordo com Furmisky *et al.* (2003), aluminosilicatos de sódio e de potássio

Na Figura 5.3, apresenta-se o efeito do aumento da quantidade de cálcio, nos teores de alguns aluminosilicatos de sódio e potássio.

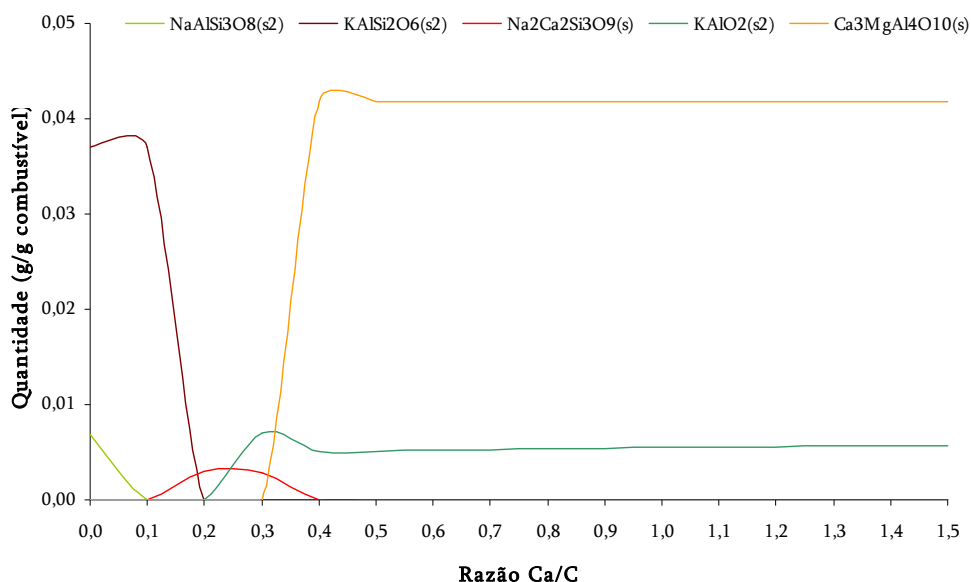


Figura 5.3: Simulação do efeito da variação da razão Ca/C na formação de espécies sódio e potássio.

De facto, por análise da Figura 5.3, parece que o aumento de cálcio conduz, efectivamente, a uma diminuição dos teores de espécies como  $NaAlSi_3O_8(s)$  e  $KAlSi_2O_6(s)$  formando-se espécies como  $Ca_3MgAl_4O_{10}(s)$ , bem como de  $Ca_2SiO_4(s)$  (não apresentada na Figura 5.3) de onde resultará um aumento de disponibilidade de sódio e potássio, que se poderão ligar ao cloro.

### 5.1.2. Efeito do potássio

Na Figura 5.4 apresenta-se o efeito da variação da razão K/C, na formação de  $H_2S$  nas condições referidas anteriormente.

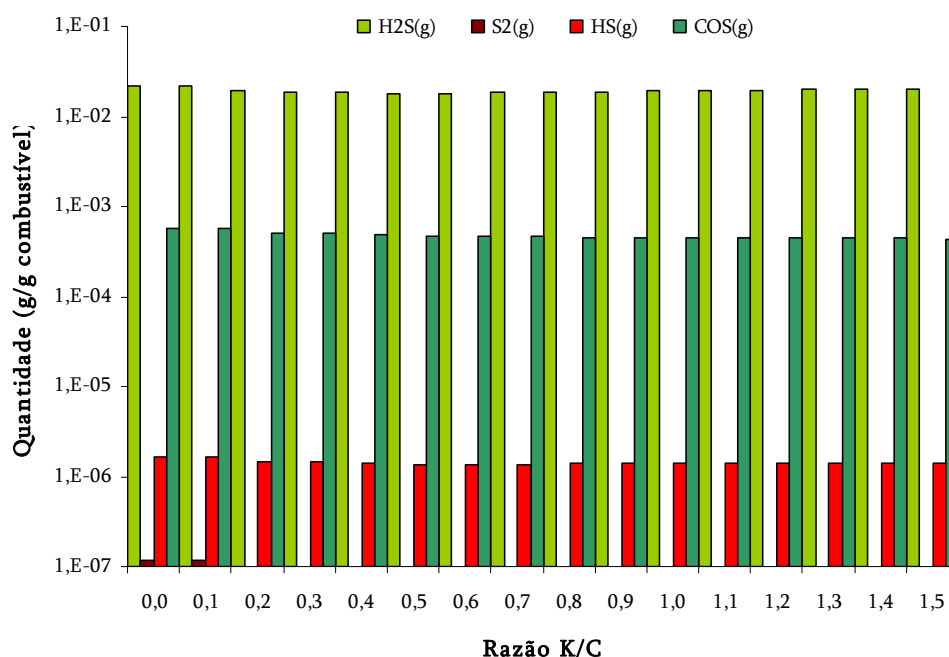


Figura 5.4: Simulação do efeito da variação da razão K/C na formação de espécies de enxofre.

O aumento do potássio no sistema parece ter, de acordo com os resultados obtidos com o FactSage, pouca influência na formação de  $H_2S$  que é em todas as situações a principal espécie de enxofre, no intervalo de razões estudadas (Figura 5.4).

Embora não seja perfeitamente claro, na Figura 5.4, verificou-se um decréscimo de 15,7% nos teores de  $H_2S$  com o aumento da razão K/C até 0,6, sendo que para razões superiores e até 1,5 se verificou um aumento de 10,3%.

Tal como o  $H_2S$ , também as outras espécies de enxofre passíveis de serem encontradas na fase gasosa, registaram apenas uma pequena oscilação na sua concentração, com o aumento da razão K/C, e portanto também para essas espécies, será possível afirmar, de acordo com os resultados obtidos, que o potássio terá pouca influência na sua formação.

Paralelamente ao apresentado na Figura 5.4, verificou-se que o aumento da razão K/C conduziu a um aumento de K e KOH (não representados graficamente), significando que, o potássio se ligou preferencialmente a grupos OH, comparativamente ao enxofre, ou ficou na forma elementar.

Outra ligação possível é a ligação com cloro, formando-se cloretos de potássio, conduzindo ao decréscimo dos teores de HCl na corrente gasosa, o que parece ser confirmado pela Figura 5.5.

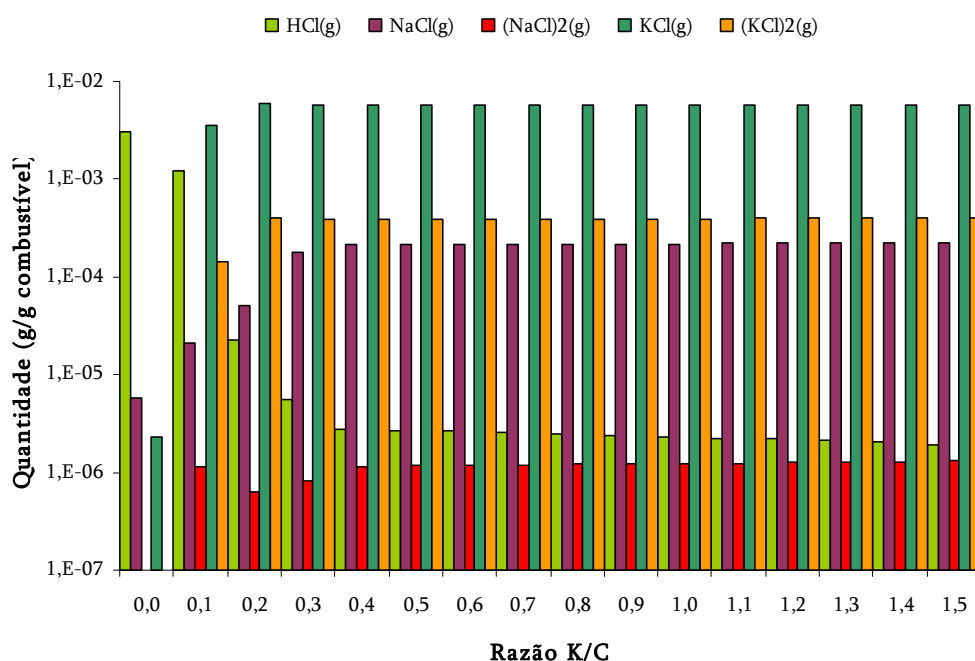


Figura 5.5: Simulação do efeito da variação da razão K/C na formação de espécies de cloro.

De facto, a ligação do potássio com o cloro, resultando na formação de  $\text{KCl}_{(g)}$  e  $(\text{KCl})_{2(g)}$  parece ser o motivo pelo qual os teores de HCl na corrente gasosa diminuem com o aumento da razão K/C.

Os resultados obtidos e apresentados na Figura 5.5, estão de acordo com as observações de autores como Björkman *et al.* (1997) que destacam o papel do potássio na formação de HCl e como Wei *et al.* (2002) que salientam o facto do KCl e do KOH serem as principais espécies de potássio na corrente gasosa (no cenário em estudo o KCl é mesmo a principal espécie de cloro, à excepção da situação em que foi considerada a razão K/C igual a zero).

Embora utilizando tecnologias e combustíveis diferentes, os resultados da simulação não confirmam os resultados obtidos por Dayton *et al.* (1999) que sugeriram a possibilidade de formação de aluminosilicatos de potássio, cuja formação seria favorecida pelo aumento dos teores de potássio no sistema, que contribuiriam para o aumento da emissão de HCl, pela redução da disponibilidade de potássio.

### 5.1.3. Efeito do Zinco

O efeito do aumento da razão Zn/C na formação de H<sub>2</sub>S, nas condições já referidas, é apresentado na Figura 5.6.

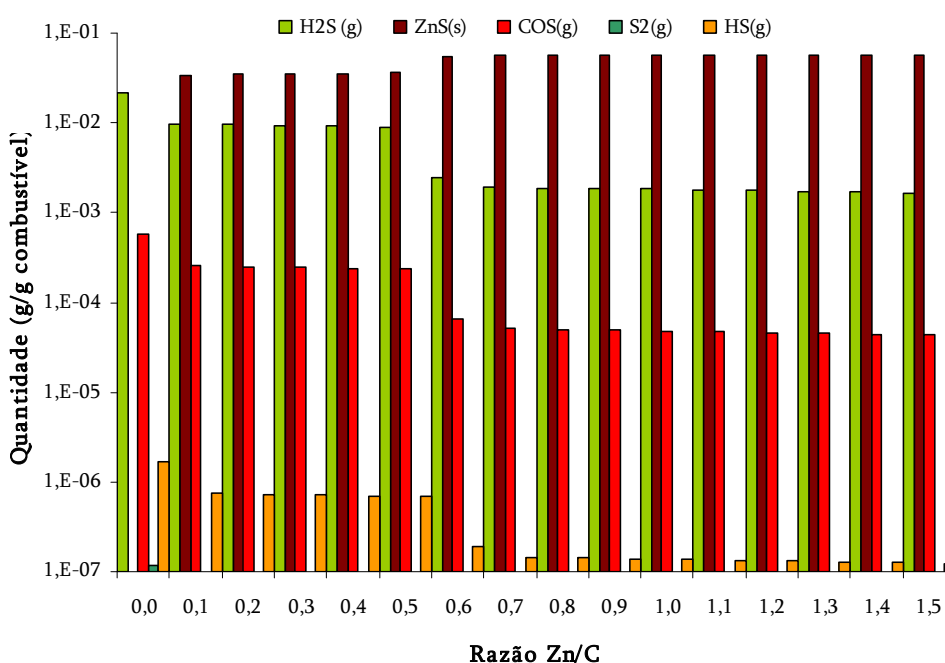
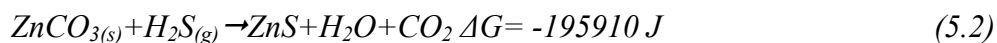
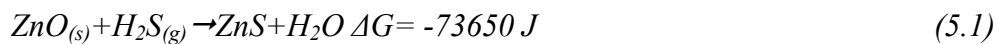


Figura 5.6: Simulação do efeito da variação da razão Zn/C na formação de espécies de enxofre.

O aumento da razão Zn/C parece, de acordo com o apresentado na Figura 5.6, ter conduzido a um decréscimo dos teores de espécies de enxofre em fase gasosa, nomeadamente H<sub>2</sub>S cujos teores no gás diminuíram 92,3%.

Uma vez que se verificou um aumento dos teores de ZnS<sub>(s)</sub> crê-se que o decréscimo verificado em termos de espécies de enxofre no gás se deveu à reacção do enxofre com o zinco. Ozdemir *et al.* (1999), parecem atribuir grande importância à reacção do ZnO com o H<sub>2</sub>S (reacção 5.1), enquanto forma de redução da concentração de H<sub>2</sub>S na corrente gasosa, no entanto o

carbonato de zinco, poderá reagir, de igual forma, com o  $H_2S$  (reacção 5.2) conduzindo igualmente a um decréscimo dos teores desta espécie na fase gasosa. Considerando a informação relativa a parâmetros termodinâmicos apresentados no anexo F, verifica-se que a reacção 5.2, deverá ter maior facilidade em ocorrer, devido à  $\Delta G$  ser mais negativa.



Paralelamente, o efeito do aumento da razão Zn/C nos teores de HCl apresentada na Figura 5.7 é semelhante ao efeito que tem nos teores de  $H_2S$ .

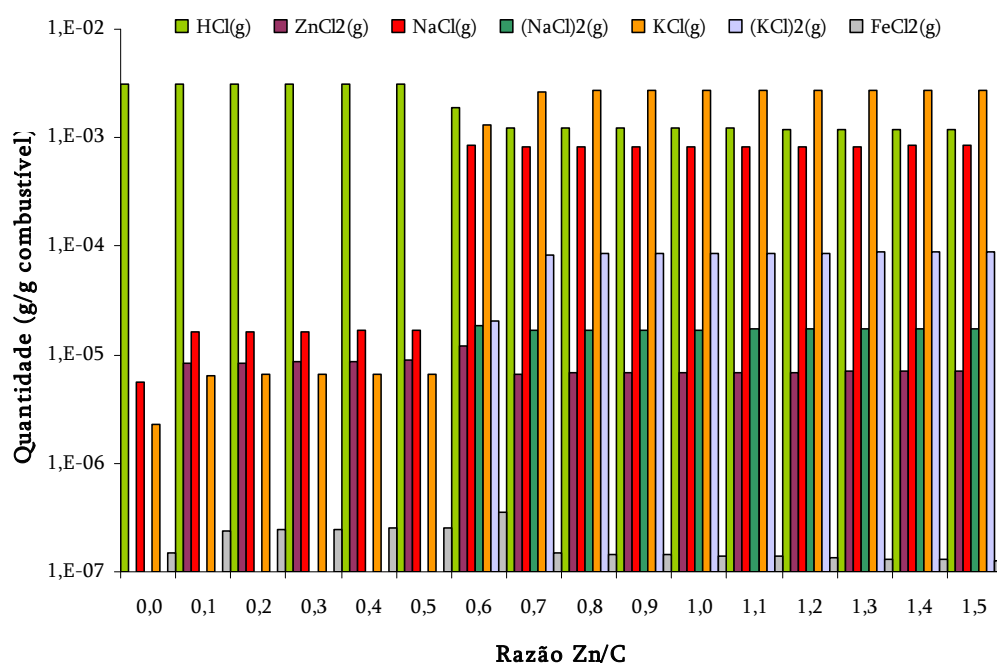


Figura 5.7: Simulação do efeito da variação da razão Zn/C na formação de espécies de cloro.

Por análise da Figura 5.7, verifica-se que o aumento da quantidade de zinco no sistema, conduziu a um decréscimo dos teores de HCl no gás. No entanto, o efeito do zinco na formação de HCl parece ser, no fundo, o somatório de um efeito directo e um efeito indirecto.

Por um lado, o aumento da razão Zn/C, parece ter conduzido à formação de  $ZnCl_{2(g)}$  contribuindo assim para o decréscimo dos teores de HCl no gás, e por outro lado, conduziu ao aumento da formação de KCl,  $(KCl)_2$ , e NaCl e portanto, também o zinco parece ser um bom

exemplo de interacção entre metais, já referida, que se traduz numa redução de cloreto de hidrogénio.

O Zn parece contribuir para a libertação de sódio e potássio, nomeadamente pela interacção com aluminosilicatos de sódio e de potássio tornando-os disponíveis para a ligação com o cloro, apresentando-se a Figura 5.8, como ilustração do que foi referido.

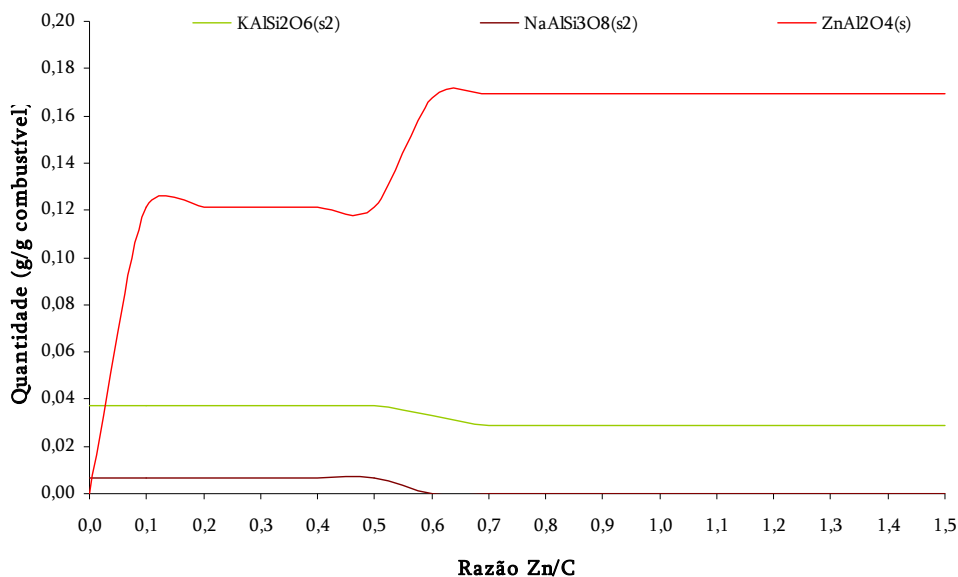


Figura 5.8: Simulação do efeito da variação da razão Zn/C na formação de espécies sódio e potássio.

O aumento da razão Zn/C parece favorecer a reacção de zinco com espécies como KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6(s)</sub>, NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8(s)</sub> resultando na formação de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4(s)</sub>, entre outras, tornando o potássio e o sódio disponíveis para a ligação com o cloro.

#### 5.1.4. Efeito do Ferro

Na Figura 5.9 apresenta-se o efeito da variação da razão Fe/C nos teores de espécies de enxofre.

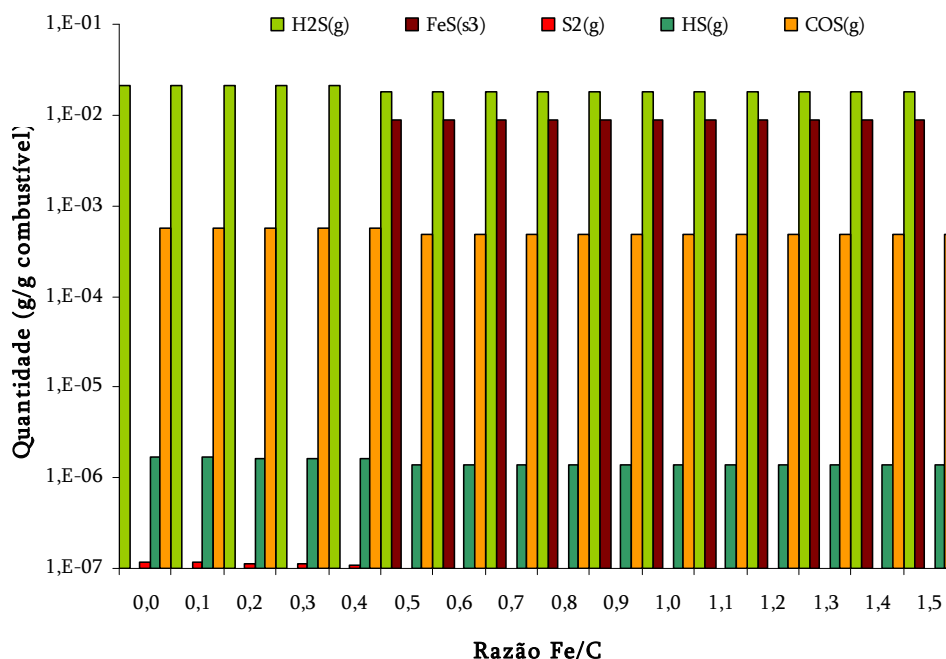


Figura 5.9: Simulação do efeito da variação da razão Si/C na formação de espécies de enxofre.

O aumento da razão Fe/C, parece ter conduzido a um ligeiro decréscimo dos teores de H<sub>2</sub>S no gás, cerca de 16% em toda a gama estudada (Figura 5.9). O COS e o HS parecem apresentar o mesmo comportamento do H<sub>2</sub>S, embora este último seja a espécie de enxofre dominante.

Crê-se ser possível estabelecer uma relação directa entre o aumento de ferro no sistema e o decréscimo das referidas espécies de enxofre, em especial H<sub>2</sub>S, uma vez que este decréscimo foi acompanhado pela formação de FeS<sub>(s)</sub>.

Contudo, e apesar do que foi referido, a diminuição dos teores de espécies de enxofre na fase gasosa foi apenas verificado até uma razão Fe/C de 0,5, altura em que surge FeS<sub>(s)</sub> no sistema, não se verificando qualquer variação nos teores das espécies consideradas (gasosas ou sólidas).

Estes resultados parecem confirmar os resultados de autores como Attar (1978) e mesmo Ko *et al.* (2006) que referem a possibilidade de redução dos teores de H<sub>2</sub>S da corrente gasosa por reacção com espécies de Fe. Estes autores consideram diferentes espécies de ferro e diferentes reacções possíveis entre as espécies de ferro e o H<sub>2</sub>S (reacções 2.40 e 2.41), sendo que a reacção 2.41, a 850°C, é a que apresenta maior probabilidade de ocorrer, de acordo com a informação disponibilizada no Quadro F6 e no Quadro F8.



Para o caso do HCl, o aumento da razão Fe/C parece conduzir a um decréscimo dos seus teores na corrente gasosa, nas condições anteriormente referidas, como se poderá verificar por análise da Figura 5.10.

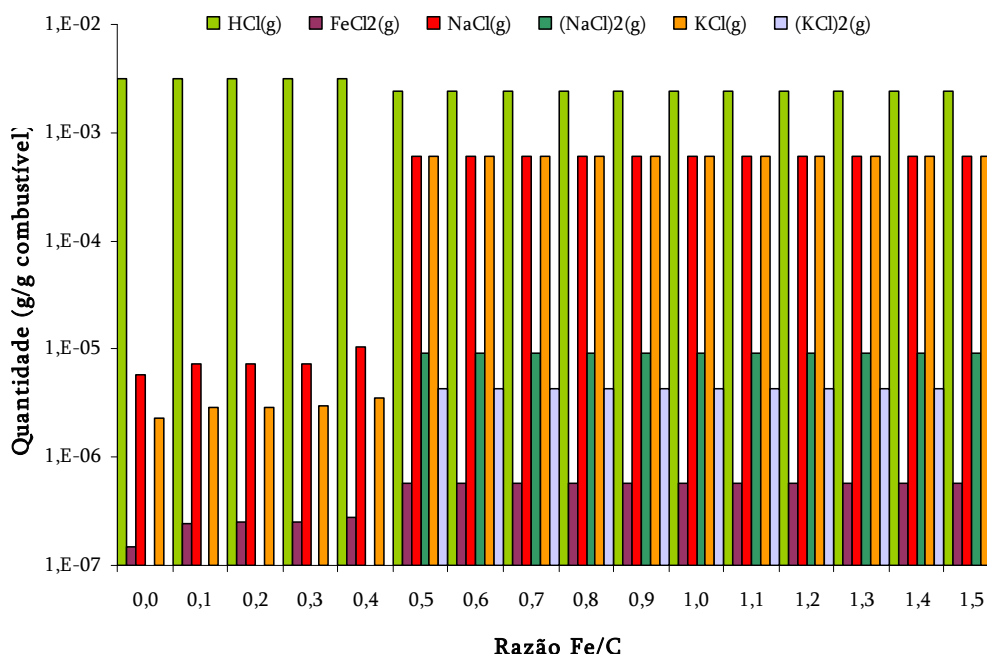


Figura 5.10: Simulação do efeito da variação da razão Fe/C na formação de espécies de cloro.

De facto, o efeito da variação da razão Fe/C é bastante semelhante ao efeito da variação da razão Zn/C, apresentada anteriormente. Também o aumento da quantidade de ferro conduziu a um decréscimo dos teores de HCl na fase gasosa.

Contudo, em termos comparativos, os resultados parecem demonstrar um papel mais activo do zinco. Na realidade, o aumento dos teores de zinco conduziram a um decréscimo de 61,9% em toda a gama estudada, embora este decréscimo tenha sido mais evidente no aumento da razão de Zn/C de 0,5 para 0,6 (verificando-se, contudo, uma diminuição da formação de HCl em todo o intervalo estudado). Por oposição, o aumento da quantidade de ferro conduziu a uma diminuição dos teores de HCl de 21,8%, mais evidente na passagem da razão de Fe/C de 0,4 para 0,5, não se registando, aliás, variações nos teores de HCl, para razões Fe/C superiores.

Tendo em consideração possíveis reacções entre espécies de zinco e de ferro com o cloro, nomeadamente as reacções com ZnO, ZnCO<sub>3</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e FeCO<sub>3</sub>, é possível prever, tendo

em consideração os Quadros F13, F14, F16, F17 e F18, que as reacções entre as espécies de zinco consideradas e o HCl, terão maior probabilidade de acontecer do que as reacções com FeO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (esta última muito improvável). A reacção entre FeCO<sub>3</sub> e HCl, é das consideradas aquela que apresenta maior possibilidade de ocorrer. No entanto a dissociação térmica do FeCO<sub>3</sub> apresenta uma  $\Delta G$  muito semelhante à  $\Delta G$  da reacção entre o FeCO<sub>3</sub> com o HCl (-96564,9 J e -98531,6 J respectivamente), o que pode de facto conduzir à reacção do FeO com o HCl no lugar do FeCO<sub>3</sub>

Contudo e tal como no caso do zinco, também o ferro apresenta um papel indirecto na redução da formação de HCl, uma vez que o aumento da razão Fe/C contribuiu para o aumento da formação de espécies como KCl e (NaCl)<sub>2</sub>.

Na base do fenómeno apresentado no parágrafo anterior, parece estar o facto de à medida que a quantidade de ferro foi aumentando, se promoveu a ligação do ferro com aluminossilicatos tornado-se os metais como Na e especialmente o potássio disponíveis para a ligação com o cloro, uma vez que se verificou um aumento de espécies como Ca<sub>2</sub>FeSi<sub>2</sub>O<sub>7(s)</sub> e um decréscimo de espécies como NaAlSiO<sub>4(s)</sub> à medida que foi aumentada a quantidade de ferro.

#### **5.1.5. Efeito do sódio**

O efeito da variação da razão Na/C nos teores de espécies de enxofre, nomeadamente H<sub>2</sub>S é apresentado na Figura 5.11.

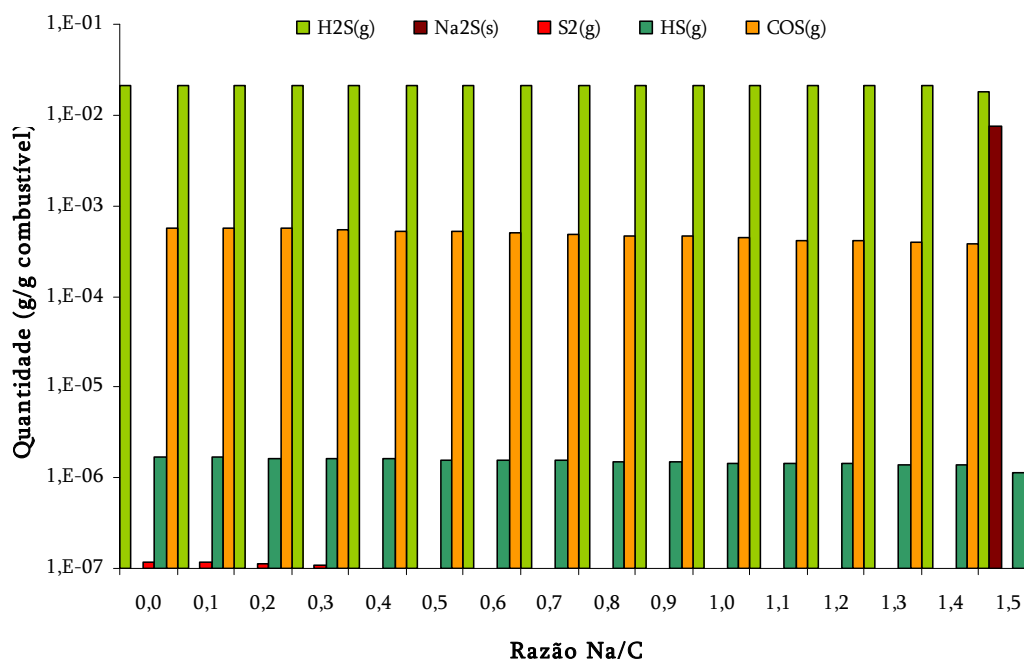
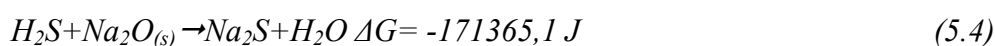
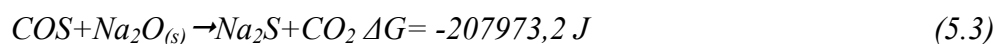


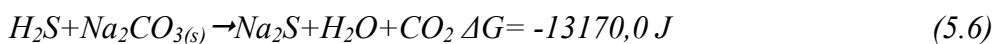
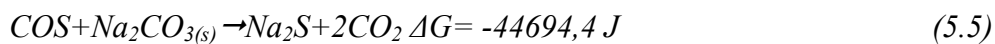
Figura 5.11: Simulação do efeito da variação da razão Na/C na formação de espécies de enxofre.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.11, o  $H_2S$  não sofreu variações com o aumento da quantidade sódio até à razão Na/C de 1,4, no entanto o aumento da razão Na/C para 1,5, conduziu a um decréscimo dos teores de  $H_2S$  de 15%, sendo neste ponto que surgiu  $Na_2S(s)$ , sugerindo que o decréscimo verificado nos teores de  $H_2S$  estará relacionado com a reacção de sódio com enxofre.

O COS, a segunda espécie mais importante de enxofre na fase gasosa, sofreu um decréscimo em toda a gama estudada de cerca de 45%. Neste sentido, e em termos comparativos o COS parece ser mais sensível às variações da quantidade de sódio do que o  $H_2S$ . De facto ao se comparar a  $\Delta G$  da reacção, a 850°C, entre  $Na_2O$  e COS e  $H_2S$  (reacção 5.3 e reacção 5.4), verifica-se que a primeira terá maior probabilidade de ocorrer uma vez que a  $\Delta G$  é mais negativa.



De igual forma se for considerada a reacção ente o  $Na_2CO_3$  e o COS e  $H_2S$ , a 850°C, verifica-se que a reacção com COS tem maior probabilidade de ocorrer (reacções 5.5 e 5.6).



Voltando à análise da Figura 5.11, os resultados sugerem que a ligação entre o sódio e o enxofre apenas ocorre para grandes quantidades de sódio presentes no sistema, sugerindo a formação de outro tipo de ligações do sódio, como por exemplo a formação de NaOH (Figura 5.12).

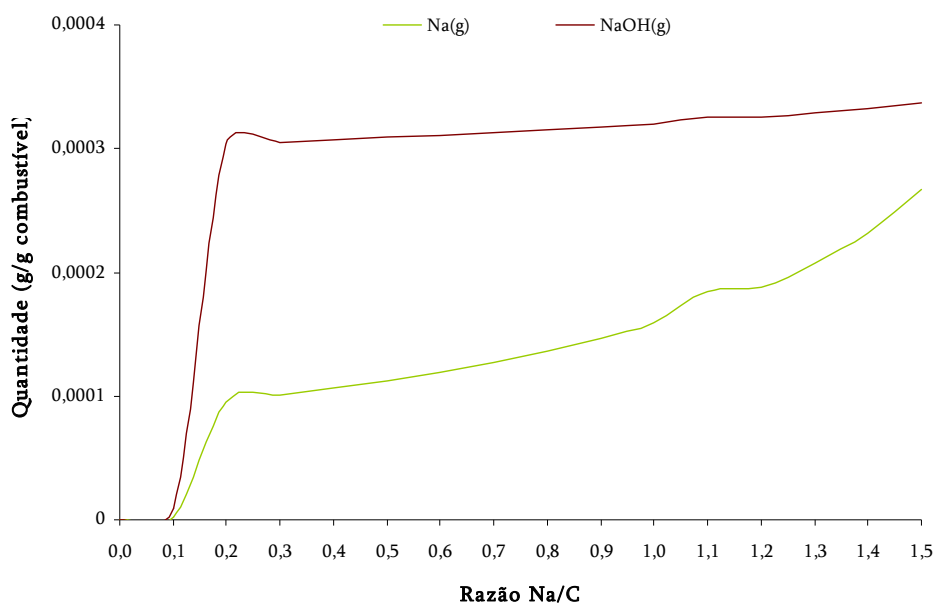


Figura 5.12: Simulação do efeito da variação da razão Na/C na formação de espécies sódio.

De facto, os resultados demonstraram um aumento dos teores de Na, NaOH, para além de NaCl e mesmo de  $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$ ,  $(\text{Na}_2\text{O})(\text{SiO}_2)_{(s)}$  e NaCN (não apresentados na Figura 5.12). Uma vez que o aumento de sódio se traduz no aumento dos teores de espécies de sódio (que não sulfatos, sulfitos ou sulfuretos) e apenas quando existe uma grande quantidade deste elemento no sistema é verificada uma redução efectiva dos níveis de  $\text{H}_2\text{S}$ , crê-se que as ligações de sódio com outros elementos, que não o enxofre, serão favorecidas e apenas quando há um défice desses elementos, o sódio se ligará ao enxofre.

No que diz respeito ao cloro, o sódio apresenta um comportamento totalmente diferente, relativamente ao evidenciado relativamente ao enxofre, Figura 5.13.

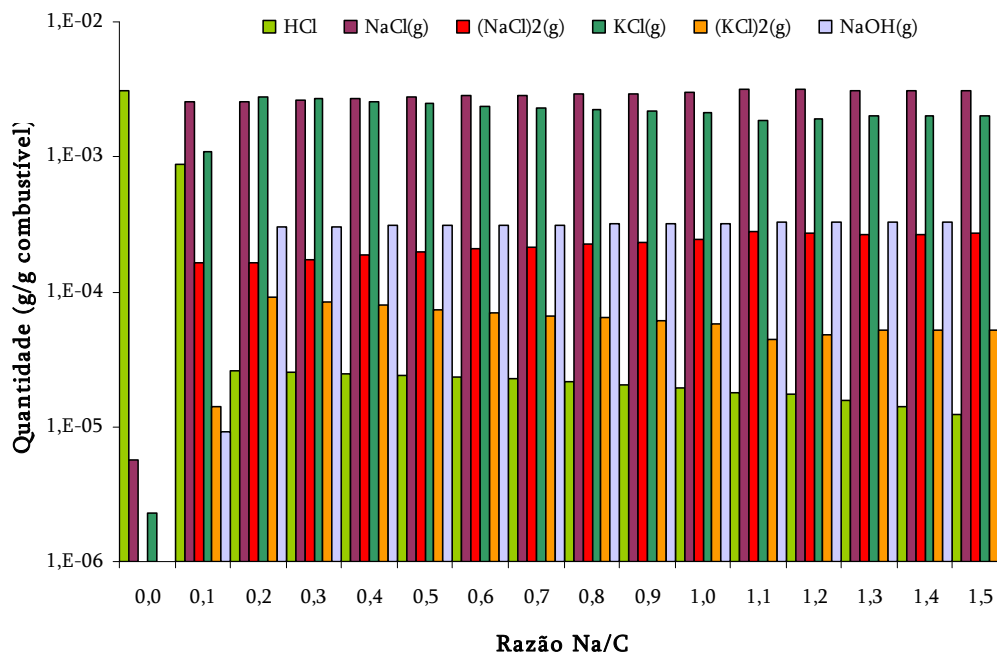


Figura 5.13: Simulação do efeito da variação da razão Na/C na formação de espécies de cloro.

Por análise da Figura 5.13, verifica-se que o sódio conduz a uma redução de 99,6% dos teores de HCl, em todo o intervalo estudado, podendo observar-se que mesmo a razão de Na/C de 0,1, produziu um efeito relevante na quantidade de HCl libertada para a fase gasosa (uma redução de 71,7%).

Comparativamente ao enxofre, o cloro aparenta ser mais sensível à presença de sódio. Ao ser comparada a reacção do HCl e do  $\text{H}_2\text{S}$  com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e a reacção do  $\text{Na}_2\text{O}$  com HCl e  $\text{H}_2\text{S}$ , tendo em consideração os Quadros F9, F21, F10 e F22 para a temperatura de  $850^\circ\text{C}$ , verifica-se que as reacções com o cloro, terão maior probabilidade de ocorrer, uma vez que a variação da energia de Gibbs é mais negativa, comparativamente às reacções com  $\text{H}_2\text{S}$ .

Pelas tendências apresentadas na Figura 5.13, parecem confirmar-se, de algum modo, os resultados de autores que como Verdone *et al.* (2006), que apontam para a grande eficiência de compostos à base de sódio na remoção de HCl da corrente gasosa.

De acordo com Borgianni *et al.*, (2002) e Wei *et al.* (2002) a maioria do sódio está presente, no gás na forma de NaCl e NaOH, o que parece ser corroborado pelos resultados obtidos e apresentados na Figura 5.13, que parecem ser, igualmente, concordantes com os resultados de

Borgianni *et al.*, (2002), que demonstraram que o efeito do sódio, relativamente ao cloro é semelhante ao efeito do potássio (secção 5.1.2).

De facto, no caso concreto em análise, se por um lado se verifica que o decréscimo dos teores de HCl terá uma relação directa com o sódio, uma vez que a diminuição dos teores de HCl coincidem com o aumento de NaCl, por outro, verifica-se que o aumento da razão Na/C conduziu a um aumento de KCl até à razão de 0,2, observando-se um decréscimo até à razão de 1,5 (o potássio parece ter desempenhado, igualmente, um importante papel na diminuição de cloro na fase gasosa, favorecido pelo aumento da razão Na/C).

Crê-se que o aumento, dos teores de KCl, com o aumento da razão Na/C, esteja relacionado com o facto do aumento de sódio no sistema ter conduzido a uma libertação de K (pelo menos para pequenas razões de Na/C), tornado-o disponível para a ligação com o cloro, apresentando-se de seguida a Figura 5.14, como ilustração do referido.

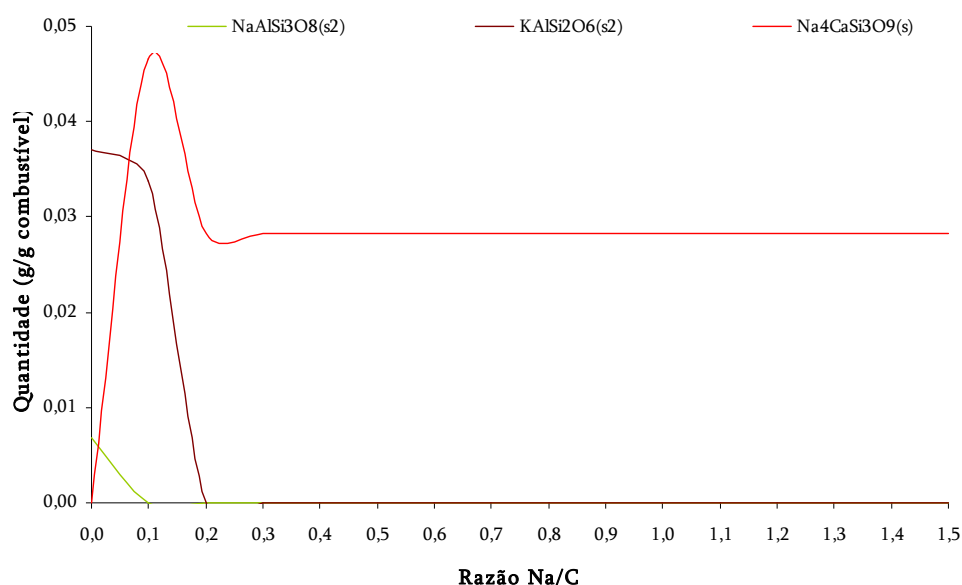


Figura 5.14: Simulação do efeito da variação da razão Na/C na formação de aluminossilicatos.

De facto, por análise da Figura 5.14, verifica-se que o aumento da razão Na/C, até 0,2, conduziu a um aumento de  $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9(\text{s})$ , ao mesmo tempo que conduziu a um decréscimo de  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6(\text{s})$ , podendo tal comportamento traduzir-se, possivelmente, num aumento de teores de potássio disponíveis para a ligação com o cloro.

### 5.1.6. Efeito do alumínio

Na Figura 5.15 são apresentados os resultados da simulação em FactSage do efeito da variação da razão Al/C nos teores de  $\text{H}_2\text{S}$ , nas condições, anteriormente referidas.

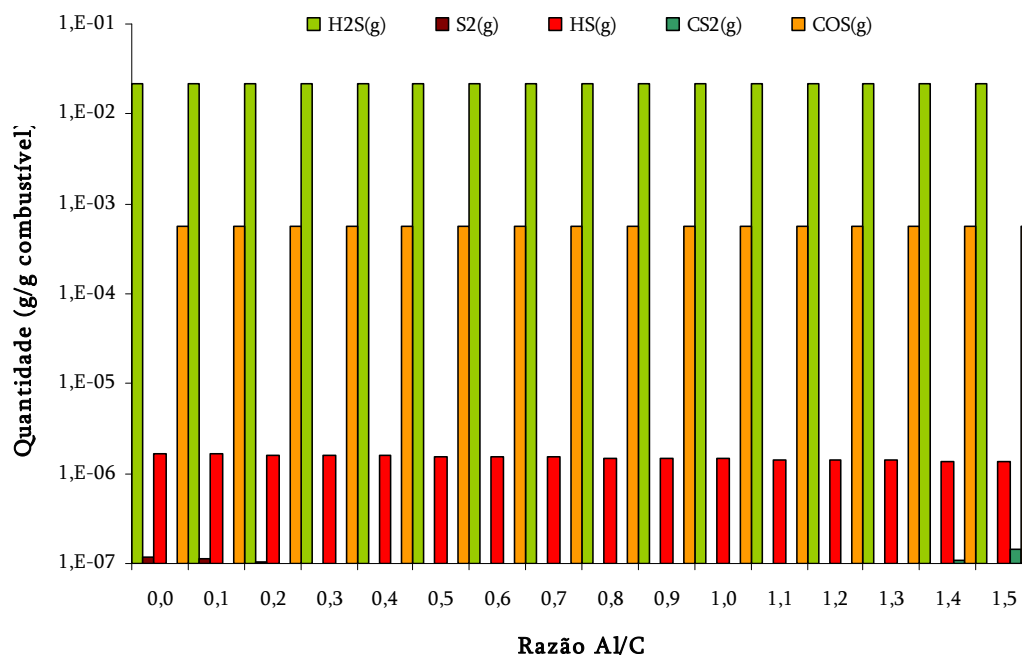


Figura 5.15: Simulação do efeito da variação da razão Al/C na formação de espécies de cloro.

A análise da figura anterior parece demonstrar que os teores de  $\text{H}_2\text{S}$  (espécie de enxofre dominante) e de COS no gás não sofrem variações com o aumento da quantidade de alumínio do sistema.

O facto de não se verificarem alterações nos teores das principais espécies de enxofre e o facto de ao longo de toda a gama estudada apenas ser prevista a formação de basicamente duas espécies de enxofre ( $\text{S}_2$  e  $\text{CS}_2$  estão presentes em quantidades vestigiais) parece sugerir que o Al introduzido no sistema, não só não deverá reagir com o enxofre como também não deverá reagir com os metais com os quais o enxofre poderia interagir.

Na realidade, por análise da Figura 5.16 verifica-se que o Al reagiu, no cenário considerado, com o silício e fundamentalmente com o oxigénio formando fundamentalmente  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})}$  e  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13(\text{s})}$ .

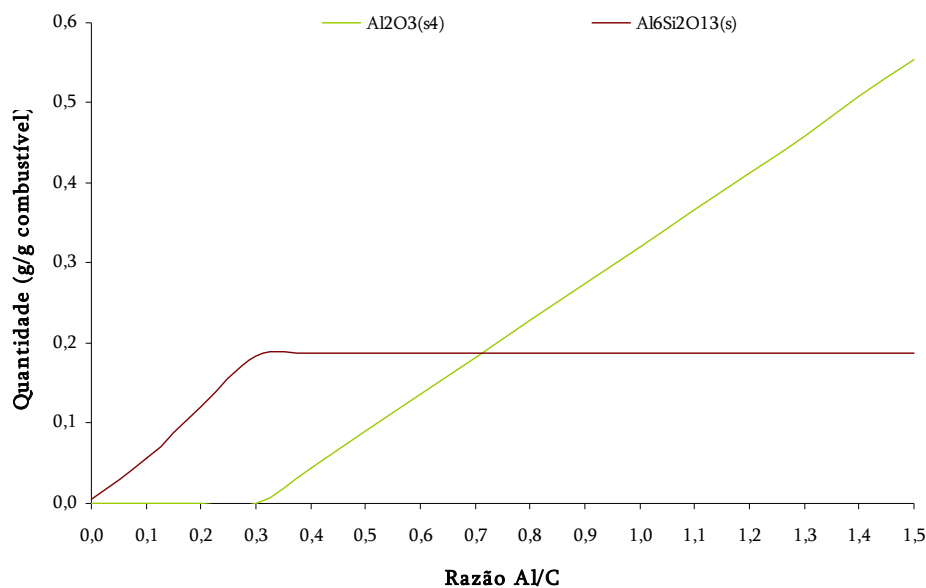


Figura 5.16: Simulação do efeito da variação da razão Al/C.

Pelo apresentado, parece poder-se confirmar que o Al, não demonstrou desempenhar nenhum papel directo ou indirecto na formação de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Na Figura 5.17 apresenta-se o efeito da variação da razão Al/C na formação de espécies de cloro.

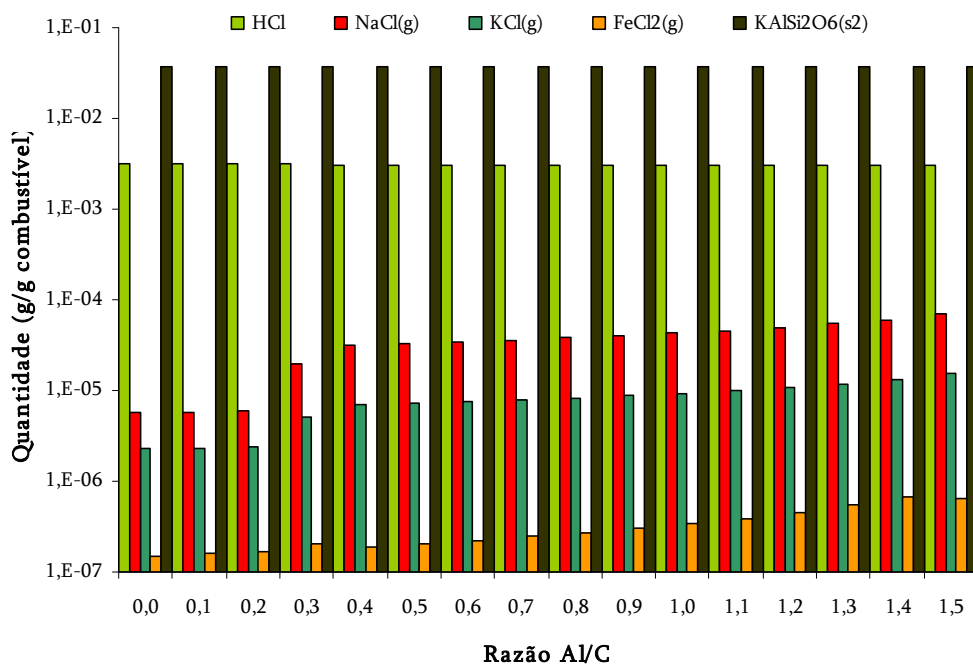


Figura 5.17: Simulação do efeito da variação da razão Al/C na formação de espécies de cloro.



Numa primeira análise da Figura 5.17, o aumento da quantidade de Al no sistema parece não ter conduzido a um efeito, visível, nos teores de HCl na corrente gasosa, verificando-se apenas uma muito ténue tendência de decréscimo dos teores de HCl, cerca de 1,5%, em toda a gama estudada, que parece ter levado a um aumento dos teores de KCl, NaCl e FeCl<sub>2</sub> (por uma questão de escala do gráfico as variações dos cloretos referidos aparentam ter um maior significado do que aquele que na realidade têm uma vez que os seus teores, embora aumentem, são muito baixos).

Pela pesquisa bibliográfica realizada seria de supor uma maior variação dos níveis de HCl. No entanto alguns aspectos merecem uma atenção adicional.

As observações de Aho (2001) e Kuramochi *et al.* (2005) que apontam para uma influência marcada de Al não parecem ser confirmadas pelos resultados apresentados na Figura 5.17, assim como não são confirmadas as observações de Coda *et al.* (2001) e Wei *et al.* (2002), uma vez que não se verificou o aumento dos teores de HCl no gás, previsto pelos autores em resultado da reacção entre aluminosilicatos e cloretos presentes no combustível.

Contudo, e apesar do referido os resultados obtidos são concordantes, nalguns pontos com os resultados obtidos por Kuramochi *et al.* (2005). Estes autores referem que para sistemas com Al e Si as principais espécies de potássio são o KCl, K<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>4(s)</sub> e KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6(s)</sub>, aspecto que parece ser, parcialmente, corroborado pelos resultados de simulação obtidos (uma vez que não foi detectado K<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>4(s)</sub>), embora em termos comparativos o KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6(s)</sub>, presente, no caso concreto em análise, teores substancialmente mais elevados do que o KCl.

De acordo com Kuramochi *et al.* (2005) se a presença de K<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub> conduz a uma grande redução dos teores de HCl na corrente gasosa, já o KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6(s)</sub> não terá o mesmo papel, uma vez que, segundo os autores, é uma espécie mais estável do que a primeira. Neste sentido e tendo sido prevista a formação de KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, com teores elevados, e não a formação de KAlSiO<sub>4(s)</sub> poder-se-á justificar os resultados obtidos e apresentados na Figura 5.17.

### 5.1.7. Efeito do silício

Na Figura 5.18, apresentam-se os resultados obtidos para a simulação do efeito da razão Si/C nos teores de enxofre.

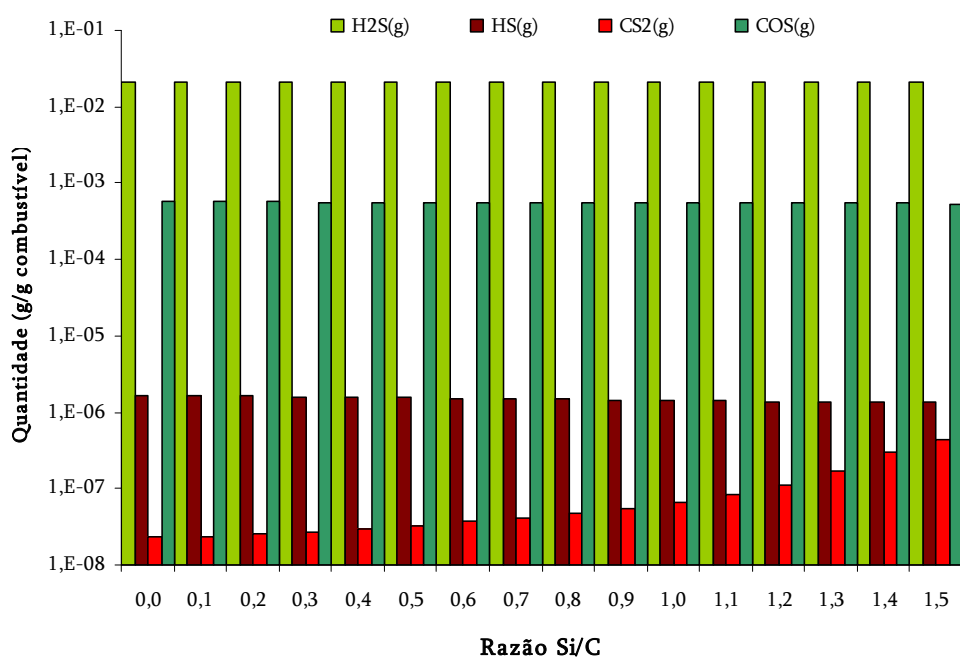


Figura 5.18: Simulação do efeito da variação da razão Si/C na formação de espécies de enxofre.

Tal como no caso do efeito da razão Al/C, também o aumento da quantidade de Si no sistema não parece ter conduzido a alteração digna de registo, em termos dos teores de H<sub>2</sub>S (variação inferior a 1%). Das restantes espécies previstas existirem no sistema, e apresentadas na Figura 5.18, aquela que parece ter sofrido uma maior variação foi o CS<sub>2</sub>, no entanto devido às pequenas quantidades, a variação verificada não terá sido suficiente para afectar o teor das restantes espécies.

Tal como no caso do aumento da razão Al/C, crê-se que o silício não só não reagirá com o enxofre como também não deverá reagir com nenhum elemento, que influencie a formação de H<sub>2</sub>S.

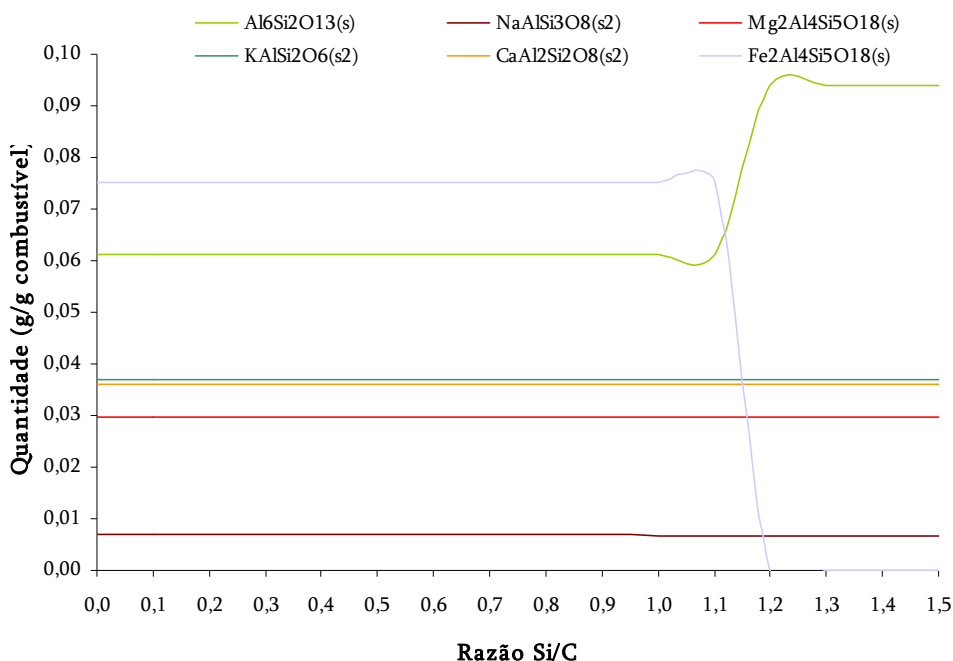


Figura 5.19: Simulação do efeito da variação da razão Si/C na formação de silicatos.

De facto, como se poderá observar pela Figura 5.19, o aumento dos teores de Si não se traduziu numa ligação ao enxofre nem tão pouco a ligação de Si com Ca, Mg, Na e K parece ter sido afectada. O Si ligou-se fundamentalmente a Al, que como analisado anteriormente não tem uma influência, pelo menos expressiva, nos teores de enxofre e ao Fe muito embora não se tenham registado oscilações nos teores de  $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18(s)}$ , até à razão Si/C de 1,1, sendo que para razões superiores, esta espécie deixou de estar presente no sistema.

Na Figura 5.20 apresenta-se o efeito da variação da razão Si/C nos teores de espécies de cloro.

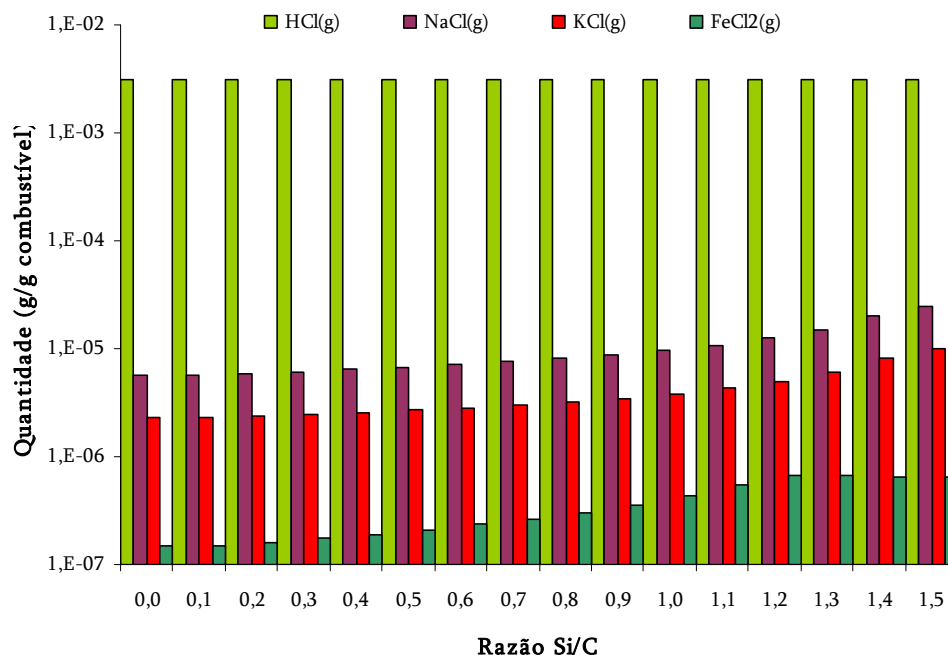


Figura 5.20: Simulação do efeito da variação da razão Si/C na formação de espécies de cloro.

O aumento de Si no sistema não parece ter conduzido a qualquer variação nos teores de HCl, a principal espécie de cloro presente em fase gasosa. O aumento verificado nos teores de cloretos de sódio, potássio e ferro, com o aumento de silício, não parecem ter tido influência nos teores de HCl<sub>(g)</sub>, uma vez que as quantidades destas espécies são bastante inferiores às de HCl.

Os resultados, parecem apontar para o facto do cloro ser ainda menos sensível às variações de Si do que é às de Al e não aparentam confirmar os resultados de Björkman *et al.* (1997) nem os resultados de Kosminski *et al.* (2006<sup>a</sup>) que prevêm o aumento da concentração de HCl no gás por reacção de KCl e de NaCl com SiO<sub>2</sub> na presença de água.

Tal como no caso da variação dos teores de Al, também o aumento de Si, conduziu à formação de KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6(s)</sub> e não de KAlSiO<sub>4(s)</sub> pelo que a explicação atribuída no ponto 5.1.7, para o caso do efeito de Al nos teores de HCl é novamente válida.

## 5.2. Comparação dos resultados experimentais com a simulação

Antes de passar à discussão destes resultados, interessa referir alguns pontos prévios, 1) os resultados da simulação dizem respeito a situações de equilíbrio e a uma composição de gás dentro do reator, ou seja não sujeita a arrefecimento ou condensações, 2) a informação obtida com auxílio do FactSage não está sujeita a erros de amostragem, análise, balanço e outros e 3) não são consideradas limitações cinéticas incluindo de transferência de massa nos cálculos de equilíbrio.

Outro aspecto que interessa realçar prende-se com o facto do trabalho realizado com o FactSage não pretender validar nenhum mecanismo ou modelo, previamente definido, mas antes obter uma previsão relativa à formação de outras espécies de cloro e enxofre, que não o HCl e o H<sub>2</sub>S, pelo que será dada maior atenção às tendências das curvas obtidas do que a um perfeito ajuste entre os pontos experimentais e as curvas obtidas com o FactSage, uma vez que a existência de tendências semelhantes permite, de algum modo, validar a utilização dos resultados obtidos com o FactSage (e que dificilmente seriam obtidos experimentalmente) no complemento da justificação de alguns fenómenos verificados experimentalmente

Os gráficos apresentados de seguida serão respeitantes a dados normalizados (N) relativamente ao valor máximo de concentração de cada espécie, para que pudessem ser representados na mesma escala.

A diferença fundamental entre os resultados da simulação apresentados anteriormente e os que serão apresentados adiante reside no facto destes últimos reproduzirem exactamente as condições de ensaio realizado, nomeadamente os desvios nos caudais alimentados.

### 5.2.1. Efeito do combustível

Na Figura 5.21 é apresentada a comparação entre os resultados experimentais relativos ao efeito da variação do teor de carvão na concentração de H<sub>2</sub>S na corrente gasosa, para uma temperatura de 850°C, uma RE de 0,2 e um caudal de vapor constante de 5 g/min, e os resultados simulados para as mesmas condições.

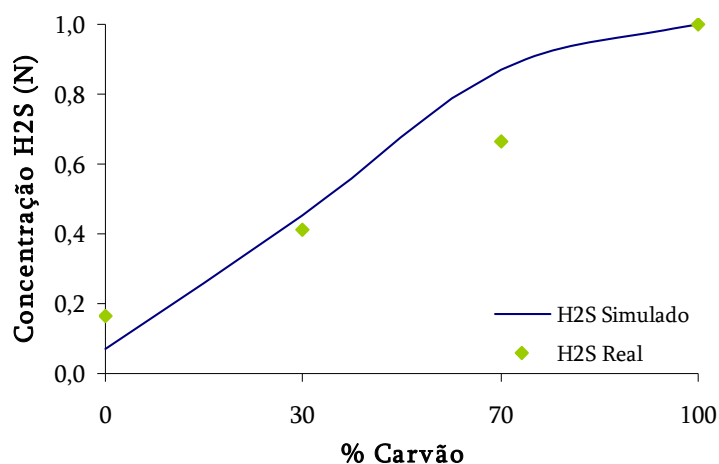


Figura 5.21: Comparação dos resultados experimentais com os resultados do FactSage para o efeito da variação da quantidade de carvão na concentração de H<sub>2</sub>S.

Os resultados da simulação parecem adaptar-se com a alguma razoabilidade aos resultados experimentais. Em ambas as situações foi verificado um aumento dos teores de H<sub>2</sub>S com o aumento dos teores de carvão na mistura combustível, bem como foi verificada uma grande proximidade entre os pontos experimentais e os pontos resultantes da simulação.

Na discussão dos resultados experimentais, sugeriu-se que, embora o aumento da quantidade de carvão alimentado devesse conduzir a um aumento dos teores de H<sub>2</sub>S deveria conduzir, igualmente, à formação de outras espécies de enxofre que não o sulfureto de hidrogénio, como forma de justificar o decréscimo verificado na conversão de enxofre do combustível em H<sub>2</sub>S.

Como forma de verificação, através da utilização do FactSage, apresenta-se de seguida a Figura 5.22, onde são representados, na forma normalizada, os teores (fracção mássica) de outras espécies de enxofre.

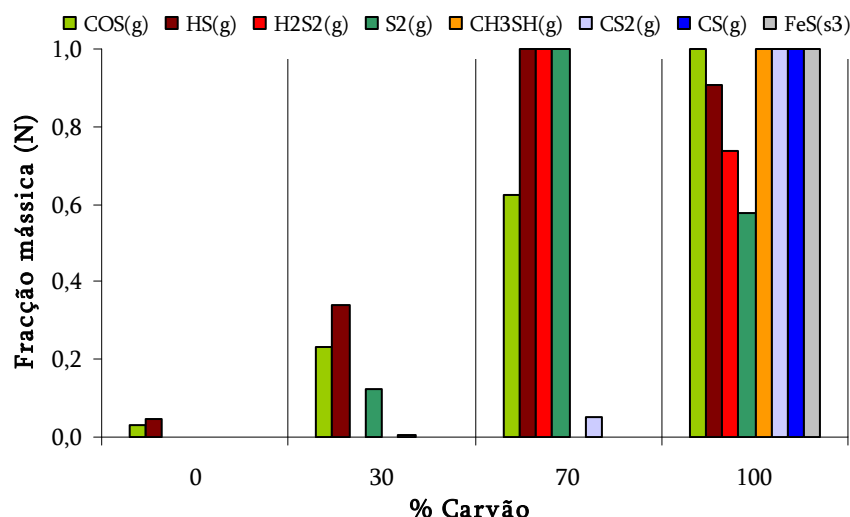


Figura 5.22: Evolução dos teores de espécies de enxofre com o aumento de carvão.

Pela análise da Figura 5.22, parece verificar-se que o aumento de carvão, conduz à formação de mais espécies de enxofre, comparativamente à situação em que se utilizou apenas C.D.R., bem como a um aumento dos teores destas espécies, sem que o  $\text{H}_2\text{S}$  deixe de ser a espécie de enxofre dominante. Por outro lado, parece verificar-se um aumento da formação de espécies de enxofre e carbono, e a formação de  $\text{FeS}_{(s)}$  quando apenas se utilizou carvão (de realçar o carvão utilizado apresentava teores de Fe mais elevados do que os C.D.R.-Quadro 3.4).

Neste sentido os resultados de simulação parecem corroborar as justificações dadas para o fenómeno verificado experimentalmente, com o aumento dos teores de carvão, nomeadamente o envolvimento do enxofre na formação de outras espécies para além de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Na Figura 5.23 apresenta-se uma comparação entre os teores de HCl determinados experimentalmente e os determinados com o auxílio do FactSage em resultado do aumento da quantidade de carvão alimentado para uma temperatura de  $850^\circ\text{C}$ , uma RE de 0,2 e um caudal de vapor de 5 g/min.

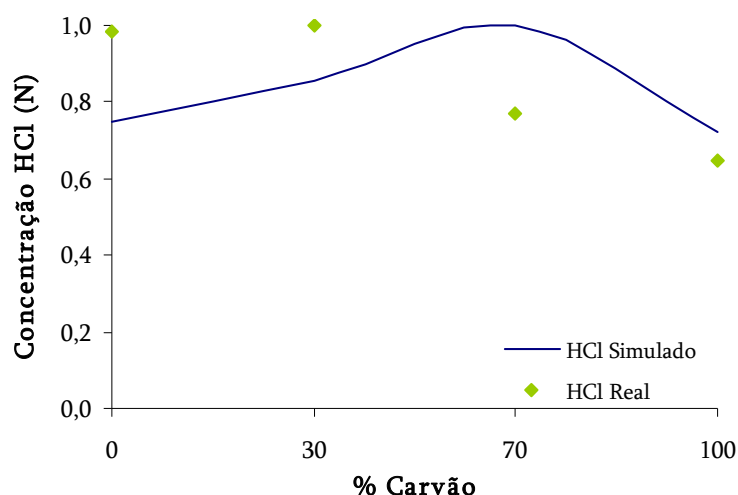


Figura 5.23: Comparação dos resultados experimentais com os resultados do FactSage para o efeito da variação da quantidade de carvão na concentração de HCl.

Os resultados apresentados na Figura 5.23 demonstram um aparente desajuste entre os resultados da simulação e os resultados obtidos experimentalmente para o HCl, embora a partir de 70% de carvão, se verifique em ambos os cenários uma tendência de decréscimo da concentração de HCl na corrente gasosa.

Durante a discussão dos resultados experimentais foi salientado um possível efeito de alguns metais nos teores de HCl. Na Figura 5.24 apresenta-se, de uma forma normalizada, a variação da fracção mássica de outras espécies de cloro, que não o HCl, com o aumento do carvão na mistura combustível alimentada ao gasificador.

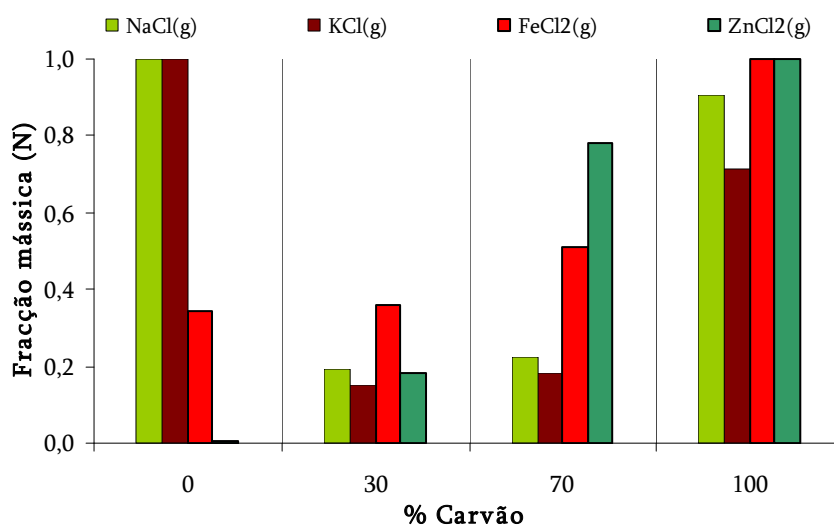


Figura 5.24: Evolução dos teores de espécies de cloro com o aumento de carvão.



Ao se ter constatado experimentalmente uma maior retenção do cloro na fracção sólida aquando da utilização de apenas C.D.R., foi sugerida a possibilidade do cálcio se ter ligado ao cloro, facto que não parece ser corroborado pelos resultados da simulação apresentados na figura anterior.

Relativamente à formação de outras espécies de cloro que não o HCl, os resultados obtidos com a simulação apresentam grandes oscilações, no entanto no que diz respeito ao  $\text{FeCl}_2$  e ao  $\text{ZnCl}_2$ , parece verificar-se uma tendência crescente com o aumento dos teores de carvão. Estes resultados, sugerem uma relação directa entre a formação destas espécies e os teores de ferro e zinco nos combustíveis, que, no caso concreto em análise, são mais elevados no carvão, estando, de alguma forma, de acordo com a tendência decrescente verificada para a taxa de conversão do cloro do combustível em HCl.

Considerando os resultados apresentados na Figura 5.24 bem como os resultados experimentais relativos ao efeito da adição de carvão na concentração de HCl na corrente gasosa (embora não sejam concordantes no que diz respeito aos teores de HCl no gás (Figura 5.23)), poderia de alguma forma sugerir-se que o decréscimo verificado experimentalmente poderia estar associado ao facto do aumento dos teores de carvão favorecerem a formação de  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e mesmo NaCl e KCl (excluindo o ensaio com 100% de C.D.R.).

Esta explicação ganharia mais significado considerando que qualquer uma destas espécies se encontra na fase sólida à temperatura do ciclone ( $350^\circ\text{C}$ ) e para temperaturas mais baixas (à excepção do  $\text{ZnCl}_2$  que pode também ser encontrado na fase líquida), de acordo com as Figuras E1, E3, E4 e E5.

Embora as explicações apresentadas nos parágrafos anteriores pareçam estar de acordo com o decréscimo verificado experimentalmente em termos da variação da concentração de HCl no gás, não são concordantes com o verificado em termos de retenção de cloro na fracção sólida, especialmente no que diz respeito às cinzas do ciclone, uma vez que se verificou uma diminuição da retenção de cloro, nos sólidos.

No entanto, existe um facto que apenas agora interessa realçar e que se prende com a velocidade do gás à saída do reactor. Considerando a velocidade como sendo o quociente entre o caudal volumétrico de gás e a área de secção, que o caudal de gás produzido aumentou

de 5,2 NL/min, quando apenas se utilizou C.D.R. para 10,2 NL/min quando apenas foi gasificado carvão e que a área não variou, tem-se um aumento de 96,1% na velocidade de saída do gás, sendo, portanto, provável que tenha ocorrido um arrastamento de partículas do ciclone ricas em cloro, tendo ficado retidas na linha a jusante.

Neste sentido, e pelo exposto, considera-se que o aumento da quantidade de carvão alimentado, conduzirá por um lado, à formação de outras espécies de cloro que não o HCl e por outro, no caso particular do trabalho realizado, a um arrastamento de partículas sólidas ricas em cloro, conduzindo a uma provável subestimativa dos teores de cloro.

### 5.2.2. Efeito da temperatura

Na Figura 5.25 é apresentada a comparação entre os resultados experimentais relativos ao efeito da variação da temperatura entre 720 e 900°C na concentração de H<sub>2</sub>S na corrente gasosa e os resultados da simulação para as mesmas condições.

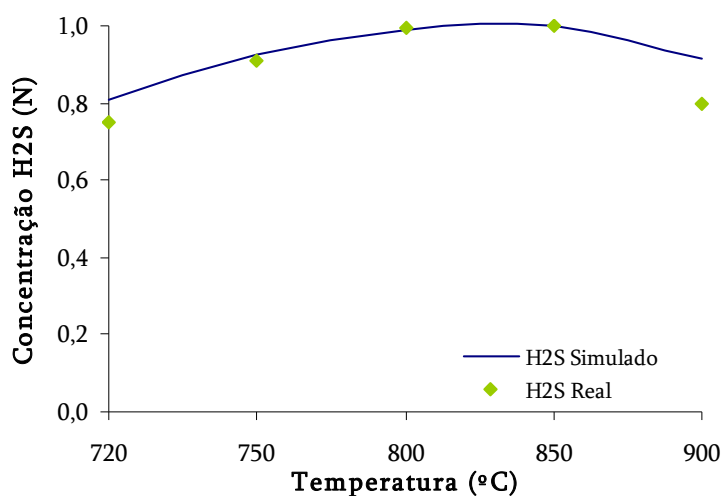


Figura 5.25: Comparação dos resultados experimentais com os resultados do FactSage para o efeito da variação da temperatura na concentração de H<sub>2</sub>S.

Os resultados do FactSage parecem adaptar-se aos resultados experimentais, uma vez que o aumento de temperatura entre 720 e 850°C conduziu a tendências semelhantes, ou seja a um aumento dos teores de H<sub>2</sub>S até à temperatura de 850°C e a um decréscimo com o aumento da temperatura de 850°C para 900°C.

Apresenta-se de seguida a Figura 5.26, onde são representados, na forma normalizada, as fracções mássicas de outras espécies de enxofre.

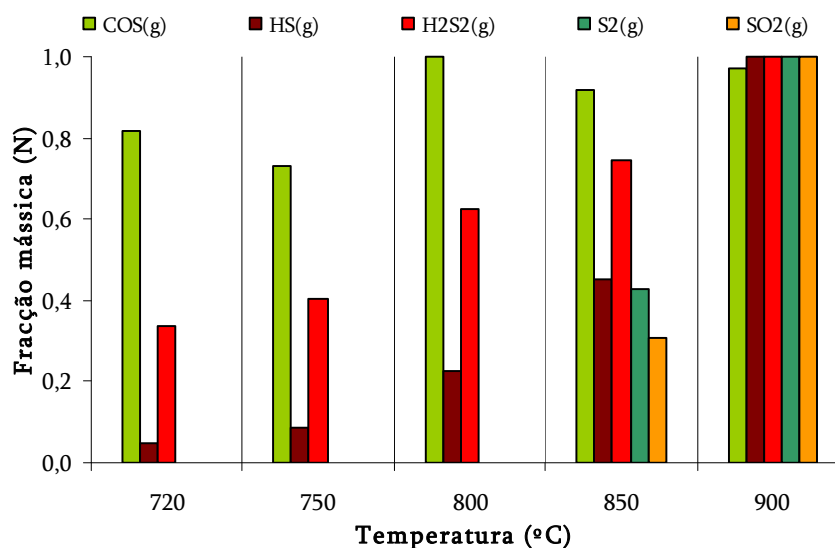


Figura 5.26: Evolução dos teores de espécies de enxofre com o aumento da temperatura.

Não só o aumento de temperatura parece ter provocado um aumento do número de espécies de enxofre na fase gasosa como, parece ter contribuído para o aumento dos teores da generalidade das mesmas, sugerindo que o aumento de temperatura deverá promover a desvolatilização, o que estará de acordo com o que foi referido na análise dos resultados experimentais, como justificação do aumento dos teores de  $H_2S$ .

Contudo essa desvolatilização, ao conduzir ao aumento das espécies de enxofre, poderá traduzir-se numa redução a partir de uma dada temperatura, neste caso, 850/900°C, dos teores de  $H_2S$ .

Na Figura 5.27 apresenta-se uma comparação entre os teores de HCl determinados experimentalmente e os determinados com o auxílio do FactSage, para o efeito da temperatura, para uma mistura CDR70CP30, com uma RE de 0,2 e um caudal de vapor constante de 5 g/min.

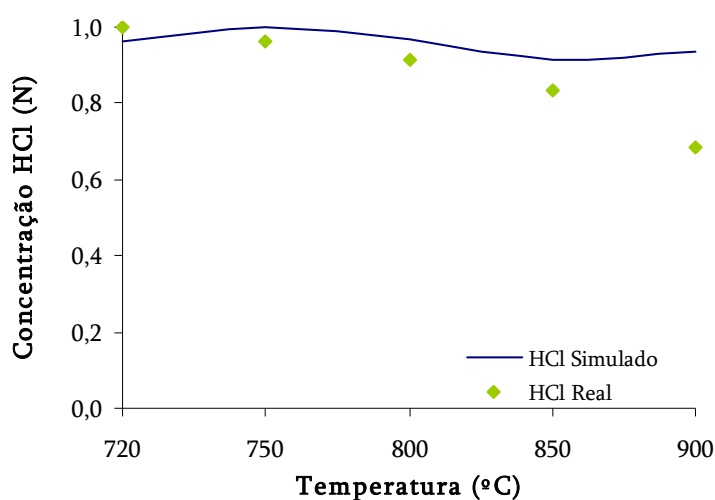


Figura 5.27: Comparação dos resultados experimentais com os resultados do FactSage para o efeito da variação da temperatura na concentração de HCl.

Os resultados obtidos com o FactSage, parecem adaptar-se aos resultados experimentais. No entanto, tal facto é apenas válido para temperaturas até 850°C.

Na análise dos resultados experimentais foi sugerido como explicação do decréscimo dos teores de HCl no gás a possível reacção de cloro com alguns metais, tendo-se verificado um aumento da retenção nas cinzas de ciclone. Os resultados ao serem comparados com os resultados de Kuramochi *et al.* (2005), mostraram uma grande concordância com os obtidos pelos autores referidos, que atribuem ao potássio a responsabilidade da diminuição dos teores de HCl com o aumento da temperatura.

De facto quer a sugestão feita anteriormente de que o aumento de temperatura potencia a ligação a elementos como o K, bem como os resultados de Kuramochi *et al.* (2005) parecem poder ser confirmados na Figura 5.28.

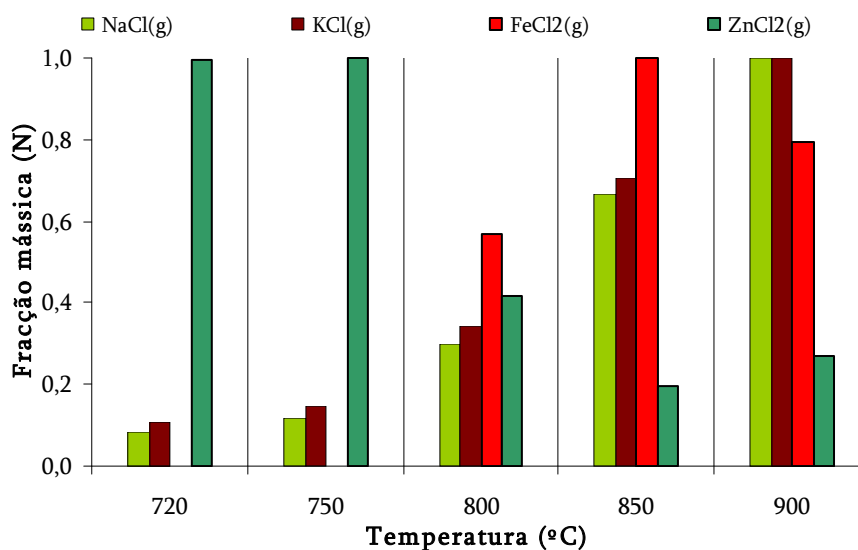


Figura 5.28: Evolução dos teores de espécies de cloro com o aumento da temperatura.

Os resultados apresentados na Figura 5.28 indicam que o aumento de temperatura favorece a formação de KCl e de NaCl, ao mesmo tempo que parecem demonstrar um aumento da fracção de espécies como FeCl<sub>2</sub> (embora para a temperatura de 900°C os seus teores sejam inferiores a 850°C).

Estes factores parecem de facto justificar o decréscimo, verificado experimentalmente, da concentração de HCl, uma vez que o cloro ao ligar-se ao K e Na não ficará disponível para se ligar ao hidrogénio, assim com parece justificar o aumento da retenção de cloro nas cinzas de ciclone, por condensação dos cloretos nas cinzas.

Na análise dos resultados experimentais foi sugerido que o aumento da retenção de cloro nas cinzas do ciclone, poderia estar associado à condensação de cloretos metálicos no ciclone. De facto, considerando que o aumento de temperatura conduz a um aumento dos teores de NaCl, KCl e FeCl<sub>2</sub> e tendo em atenção os diagramas de fase apresentados em anexo (Figura E1, Figura E3 e Figura E4), verifica-se que o NaCl começa a precipitar cerca de 1140K (aproximadamente 867°C) estando, provavelmente, em fase sólida a partir de 980K (707°C), o cloreto de potássio começará a precipitar a 1120K (847°C), estando em fase sólida cerca de 900K (627°C) e o FeCl<sub>2</sub> aparecerá na fase sólida a 880K (sensivelmente 607°C).

Ao se ter obtido, por medição, uma temperatura de 350°C no ciclone, é bastante provável que as espécies referidas tenham ficado retidas no ciclone por condensação sobre as cinzas, em

especial considerando que os caudais de gás foram sensivelmente constantes (na ordem dos 5,7 NL/min), não se verificando os aumentos de velocidade referidos no ponto anterior, potenciadores de arrastamento de partículas.

A Figura 5.28, parece, também, indicar que o aumento de temperatura, ao conduzir a um aumento dos teores de NaCl e KCl, promove a volatilização de metais alcalinos o que é concordante com as observações de Salo *et al.* (1998) e Quyn *et al.* (2003) entre outros.

### 5.2.3. Efeito da RE com vapor

Na Figura 5.59, apresenta-se uma comparação dos resultados experimentais com os resultados do FactSage, relativos ao efeito do aumento da RE, entre 0,0 e 0,4, para uma mistura CDR70CP30, a 850°C e com um caudal constante de vapor, de 5 g/min.

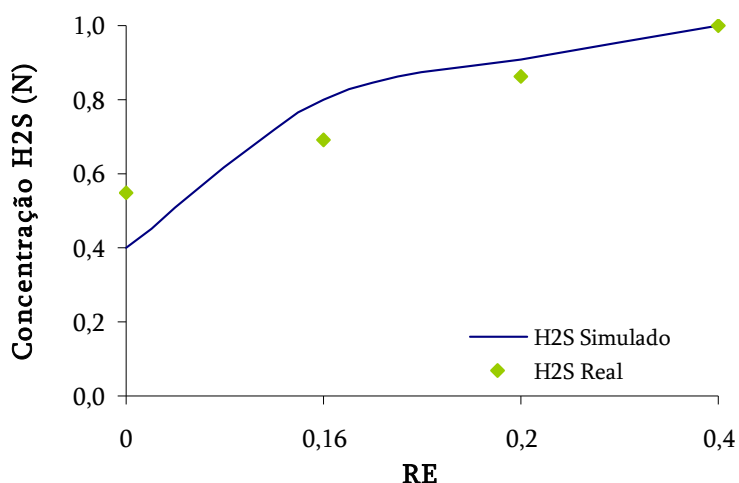


Figura 5.29: Comparação dos resultados experimentais com os resultados do FactSage para o efeito da RE na concentração de H<sub>2</sub>S.

Analisado a Figura 5.29, é possível verificar que a tendência global da variação da concentração de H<sub>2</sub>S, com o aumento da RE, nas condições descritas é semelhante, verificando-se um aumento em toda a gama estudada, embora para RE superiores a 0,2, o aumento verificado pareça ser menos acentuado. Para a RE de 0,0 a discrepância entre os valores obtidos experimentalmente e os obtidos através da simulação parece ser mais acentuada, do que a verificada para os restantes pontos.

O facto do aumento da RE, a partir de 0,2, conduzir a uma suavização da tendência crescente da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ , foi justificada anteriormente, pelo facto do aumento da quantidade de oxigénio conduzir a um aumento dos teores em espécies de enxofre oxidadas. Esta afirmação parece ser confirmada pelos resultados apresentados na Figura 5.30.

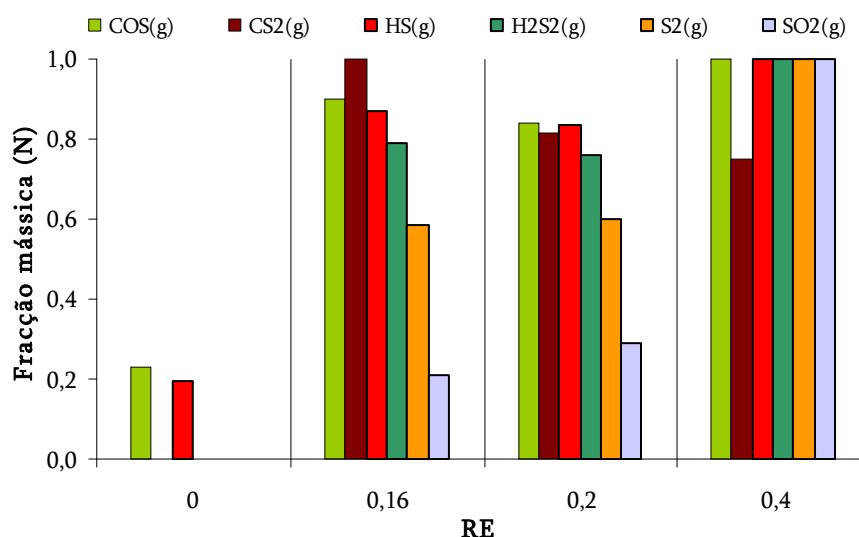


Figura 5.30: Evolução dos teores de espécies de enxofre com o aumento da RE.

Na realidade parece verificar-se que o aumento da RE conduz a um aumento dos teores de  $\text{COS}_{(g)}$  e de  $\text{SO}_2$  (para além de  $\text{H}_2\text{S}_2$ ,  $\text{HS}$ ,  $\text{S}_2$ ), atingindo valores máximos para a RE igual a 0,4. O aumento da RE conduziu a um aumento do número de espécies presentes na fase gasosa e na maioria dos casos conduziu a um aumento dos teores dessas espécies na corrente gasosa, o que poderá fornecer uma indicação de que, na presença de vapor, o aumento da relação O/C, conduz a uma atmosfera reactiva relativamente ao enxofre, conduzindo a uma maior volatilização.

Na Figura 5.31, apresenta-se a comparação da variação, verificada experimentalmente e verificada através do FactSage da concentração de  $\text{HCl}$  na corrente gasosa, com o aumento da RE, nas condições descritas anteriormente.

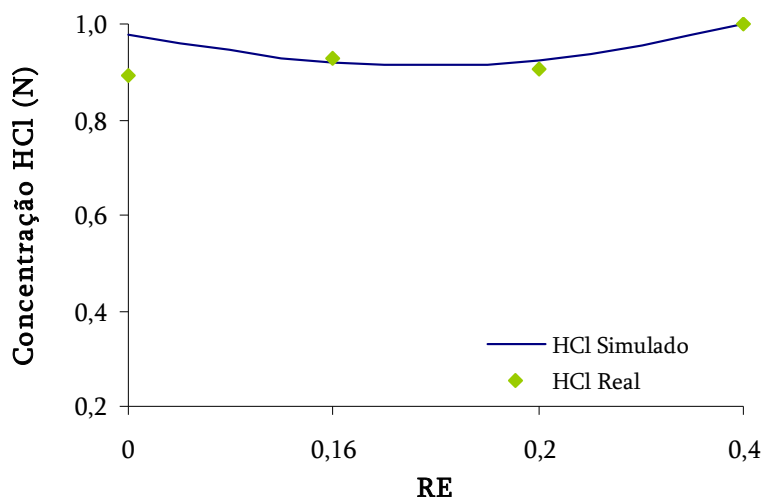


Figura 5.31: Comparação dos resultados experimentais com os resultados do FactSage para o efeito da RE na concentração de HCl.

Para razões de equivalência iguais ou superiores a 0,16, verifica-se um bom ajuste entre a curva experimental e a numérica. No entanto verifica-se um desfasamento nos teores de HCl para a RE de 0,0, (experimentalmente verificou-se uma tendência crescente enquanto com a simulação se obteve uma tendência decrescente).

Embora seja possível identificar algumas tendências, na Figura 5.31, a variação dos teores de HCl na corrente gasosa não foi significativa. Em termos experimentais verificou-se uma variação de cerca de 12% entre o valor mínimo e máximo de HCl, e em termos dos resultados do FactSage, verificou-se uma variação de 10%. Pelo exposto, tal como foi feito anteriormente, e de acordo com a bibliografia pesquisada, considera-se que a formação de HCl é, nestas condições, pouco dependente da atmosfera do processo.

No entanto, por uma questão de coerência e porque aquando da discussão dos resultados experimentais, não se aprofundou a possibilidade de formação de outras espécies de cloro, apresentam-se alguns resultados obtidos com a simulação para o efeito da RE (na presença de vapor) na formação de outras espécies de cloro, tentando apresentar alguma evidência da relação entre a formação de HCl e a atmosfera reaccional.

No que diz respeito à presença de outras espécies de cloro na corrente gasosa e ao efeito da RE na sua concentração apresenta-se a Figura 5.32.



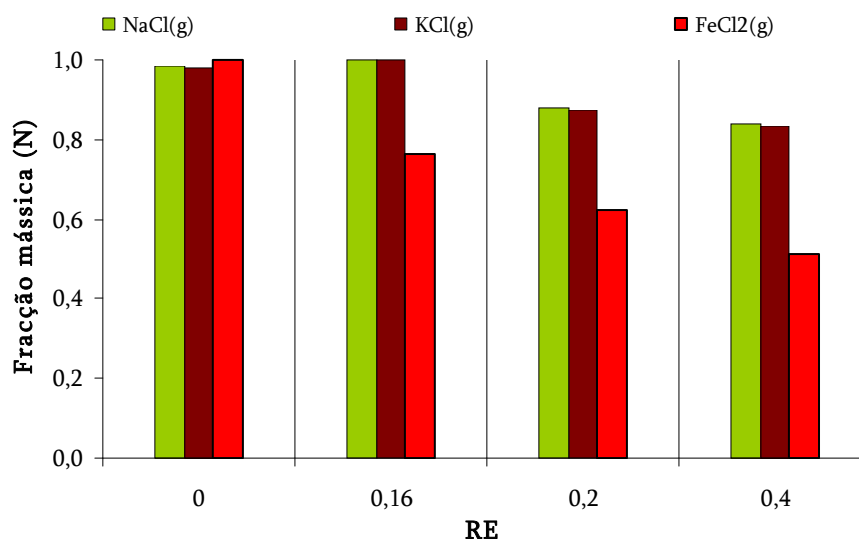


Figura 5.32: Evolução dos teores de espécies voláteis de cloro com o aumento da RE.

O aumento da RE na presença de vapor parece ter conduzido a um decréscimo de cloretos de potássio, sódio e ferro, que poderá estar relacionado com o aumento da produção de espécies oxidadas de potássio sódio e ferro (Figura 5.33).

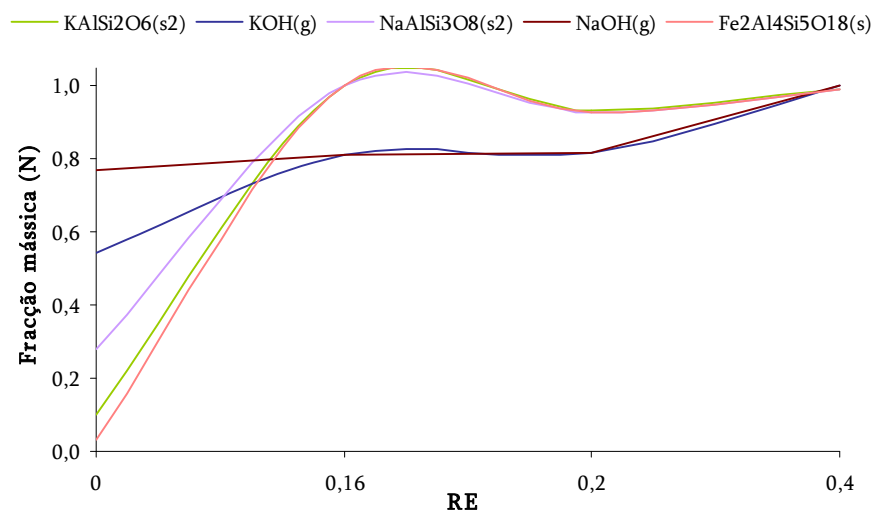


Figura 5.33: Efeito da RE na formação de espécies oxidadas de potássio, sódio e ferro.

De facto, os resultados apresentados na figura anterior sugerem que o aumento de oxigénio no sistema poderá conduzir a um aumento dos teores de espécies de potássio e sódio oxidadas, pelo que deixarão de estar disponíveis para se ligarem ao cloro, podendo traduzindo-se num aumento de HCl na corrente gasosa.

#### 5.2.4. Efeito da RE sem vapor

A comparação dos resultados experimentais e os resultados de simulação obtidos para o efeito da RE, na ausência de vapor, nos teores de  $\text{H}_2\text{S}$  no gás, para uma mistura CDR70CP30 a  $850^\circ\text{C}$ , apresenta-se na Figura 5.34.

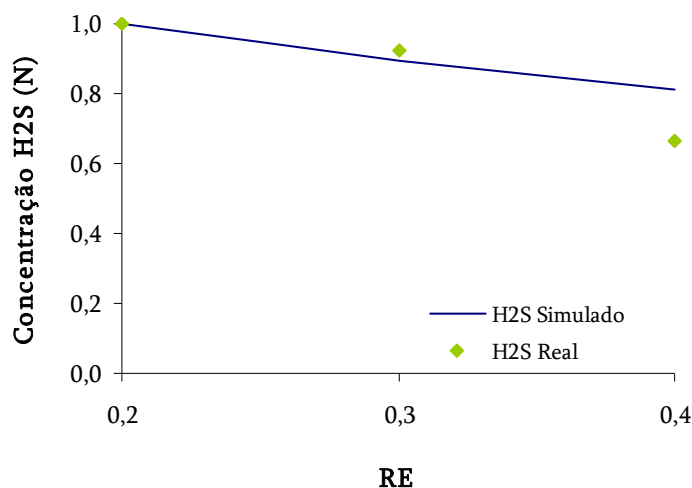


Figura 5.34: Comparação dos resultados experimentais com os resultados do FactSage para o efeito da RE (sem vapor) na concentração de  $\text{HCl}$ .

Em ambos os cenários (experimental e simulação), verificou-se um decréscimo dos teores de  $\text{H}_2\text{S}$  com o aumento da RE. Os resultados da simulação parecem adaptar-se bem aos resultados experimentais, em especial para o caso da RE de 0,2 e 0,3.

Foi sugerido que o decréscimo verificado em termos da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ , com o aumento da RE estaria relacionado com a promoção das reacções de enxofre com oxigénio e portanto com o aumento dos teores de espécies oxidadas de enxofre. De seguida apresenta-se a Figura 5.35, onde se pode observar o efeito da RE noutras espécies de enxofre.

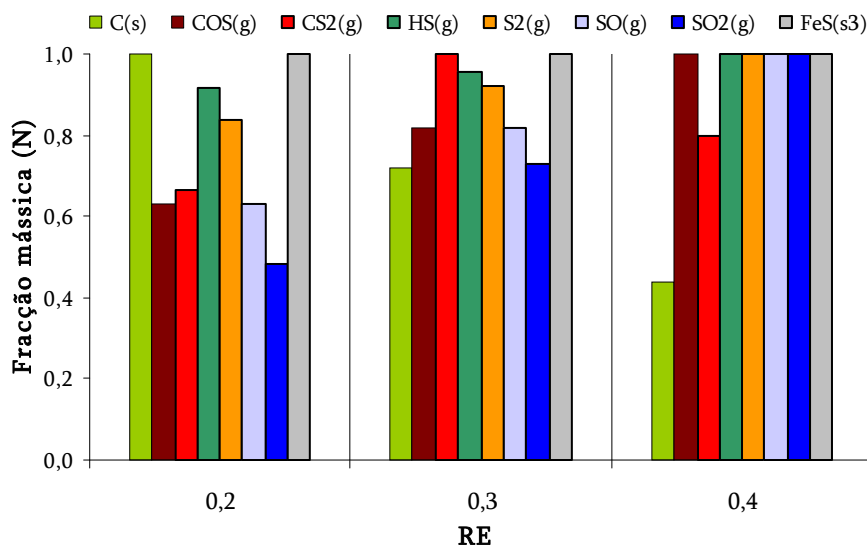


Figura 5.35: Evolução dos teores de espécies de enxofre com o aumento da RE (sem vapor).

Por análise da Figura 5.35, verifica-se que o aumento da RE, parece conduzir a um aumento dos teores de espécies oxidadas nomeadamente COS, SO e SO<sub>2</sub>, estabelecendo-se, de facto a relação entre aumento de oxigénio, aumento de espécies de enxofre oxidadas e decréscimo dos teores de H<sub>2</sub>S.

Os resultados da simulação parecem, igualmente, confirmar uma relação entre o aumento da RE e o decréscimo do carbono (no carbonizado) verificado experimentalmente, ou seja o aumento do oxigénio, nestas condições, parecer promover as reacções do carbono.

A ligeira redução da retenção de enxofre na fracção sólida, nomeadamente no carbonizado, bem como a diminuição da taxa de recuperação de enxofre verificada aquando da apresentação dos resultados experimentais pode estar associada ao facto do aumento da RE, conduzir a um aumento da formação de espécies oxidadas de enxofre presentes na fase gasosa.

No que diz respeito ao cloro, apresenta-se de seguida, a comparação dos resultados experimentais e numéricos relativos ao efeito do aumento da RE nos teores de HCl, nas condições descritas anteriormente.

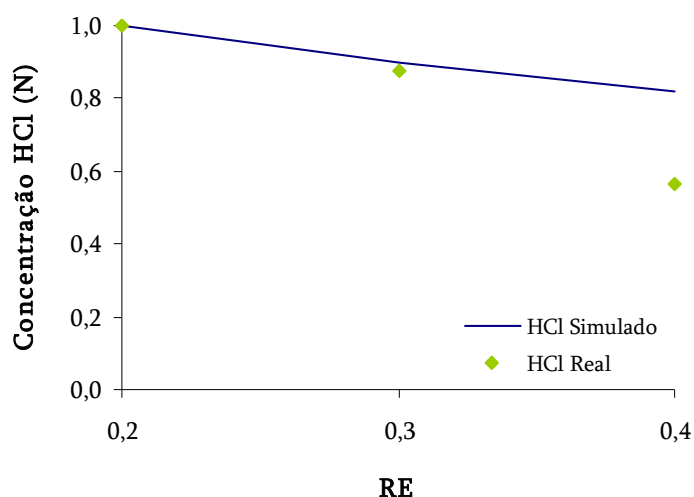


Figura 5.36: Comparação dos resultados experimentais com os resultados do FactSage para o efeito da RE (sem vapor) na concentração de HCl.

Tal como no caso do enxofre, os resultados de simulação adaptam-se aos resultados experimentais, em especial para a RE de 0,2 e 0,3, verificando-se uma tendência de diminuição da concentração de HCl com o aumento da RE (em toda a gama estudada).

Os resultados experimentais demonstraram um aumento da retenção de cloro nos sólidos, nomeadamente nas cinzas de ciclone, embora, os valores obtidos fossem muito reduzidos. De acordo com a lógica seguida, e tendo em conta o facto da RE ter conduzido a um decréscimo nos teores de HCl, seria expectável que este aumento de retenção, estivesse relacionado com a formação de cloretos metálicos. De modo a poder confirmar este raciocínio é apresentada a Figura 5.37.

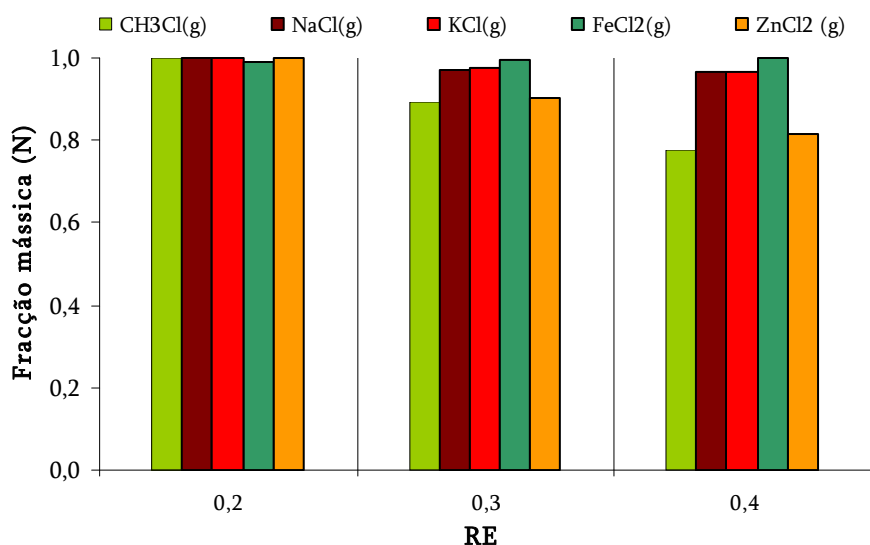


Figura 5.37: Evolução dos teores de espécies de cloro com o aumento da RE (sem vapor).

De acordo com a Figura 5.37, o aumento da RE, na ausência de vapor parece ter conduzido a um decréscimo dos teores de cloretos de sódio, potássio e zinco, enquanto o cloreto de ferro demonstrou um ligeiro aumento. O decréscimo dos teores destes cloretos estará relacionado com a oxidação dos metais em resultado do aumento da quantidade de oxigénio, Figura 5.38, tal como verificado para o caso em que foi variada a RE na presença de vapor.

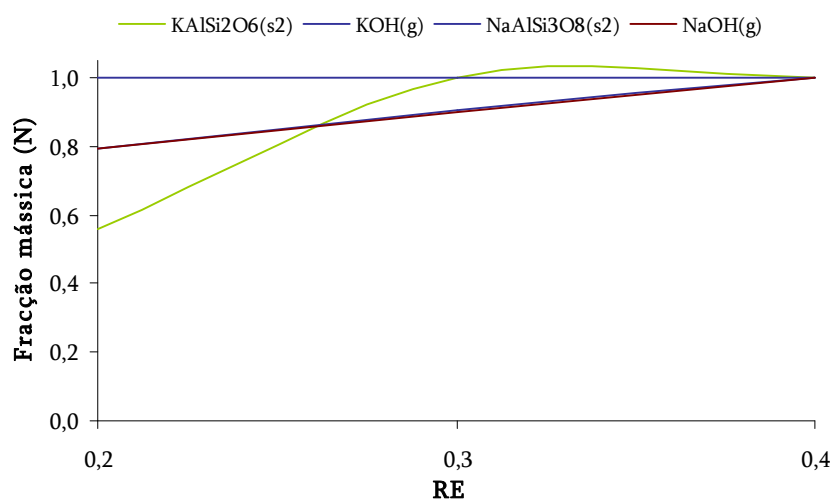


Figura 5.38: Efeito da RE (com vapor) na formação de espécies oxidadas de potássio, sódio e ferro.

Comparativamente ao cenário em que foi utilizado vapor, na ausência do mesmo, o aumento da RE conduziu a um aumento muito mais marcado dos teores de óxidos metálicos no gás.

O facto de se ter verificado um decréscimo de cloretos metálicos deveria significar, por um lado um decréscimo dos teores de cloro retidos nos sólidos e por outro um aumento da concentração de HCl, factos que não foram verificados.

O aumento da quantidade de oxigénio conduz a um aumento do consumo do carbonizado, e portanto deverá conduzir a uma libertação do cloro, no entanto na ausência de vapor de água, não existirão radicais H em quantidade suficiente para a formação de HCl, conduzindo ao decréscimo dos teores desta espécie, por outro lado, verifica-se uma maior oxidação dos metais, nomeadamente K, Na e Fe, evitando a ligação com o cloro.

Sintetizando o último parágrafo, crê-se que na ausência de vapor de água o aumento de oxigénio conduza à libertação de cloro, que não se irá ligar ao H, precisamente devido ao facto de não ser usado vapor, assim como não se irá ligar aos metais, uma vez que estes são oxidados, por sua vez o cloro livre ou será libertado na forma de Cl ou será capturado pela fracção orgânica do carbonizado, podendo as partículas de menores dimensões ser arrastadas pela corrente gasosa, depositando-se no ciclone.

Esta explicação é, por um lado, corroborada pelos resultados experimentais e de simulação apresentados, bem como por resultados de diversos autores. Takeda *et al.* (2005) referem o facto do cloro não ser prontamente libertado na forma de HCl, podendo reagir com os sítios activos do carbono, formando por exemplo cloretos orgânicos, enquanto Van der Drift *et al.* (2001) destacam a possibilidade de retenção de cloro na fracção sólida e Quyn *et al.*, 2003 destacam o facto de que para se formar HCl, é necessária a existência de hidrogénio móvel.

Contudo e apesar do que foi referido, será igualmente possível considerar a existência de retenção física nos poros do material sólido, resultantes da volatilização de diversos elementos como os metais.

### **5.2.5. Efeito do vapor sem oxigénio**

Na Figura 5.39, apresenta-se uma comparação dos resultados experimentais e dos resultados da simulação relativa ao efeito do vapor na concentração de H<sub>2</sub>S na corrente gasosa para uma mistura CDR70CP30, a 850°C, na ausência de oxigénio.

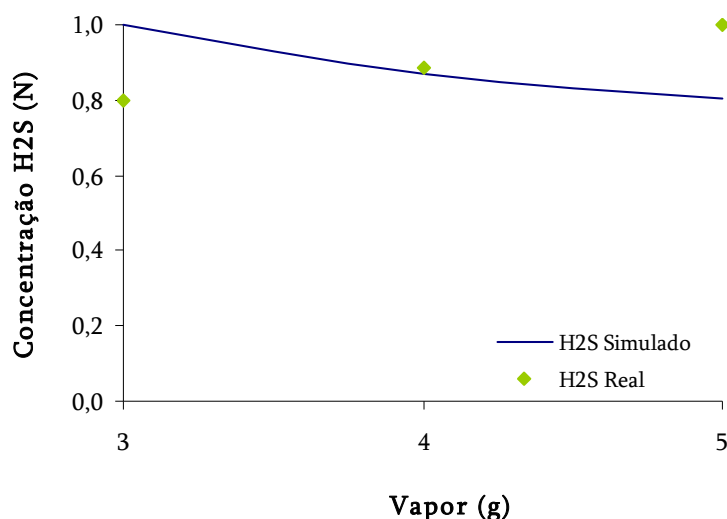


Figura 5.39: Comparação dos resultados experimentais com os resultados do FactSage para o efeito do vapor (sem  $\text{O}_2$ ) na concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ .

A Figura 5.39, demonstra uma divergência completa, em termos de tendências verificadas, entre os resultados experimentais e os resultados obtidos com o FactSage. Enquanto os resultados experimentais apontam para uma tendência de aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ , os obtidos com recurso ao FactSage apresentam uma tendência de decréscimo, com o aumento da quantidade de vapor.

Apesar dos resultados apresentados na Figura 5.39 e do que foi referido no parágrafo anterior, crê-se que os resultados apresentados serão de alguma forma enganosos e que requerem uma análise mais cuidada.

Se os resultados fossem analisados não na forma de concentração, no caso concreto na forma de ppmv (normalizado), mas sim em grama de  $\text{H}_2\text{S}$  formado por grama de combustível, verificar-se-iam tendências semelhantes entre os resultados experimentais e os de simulação, verificando-se em ambas as situações um aumento de  $\text{H}_2\text{S}$  (Figura 5.40).

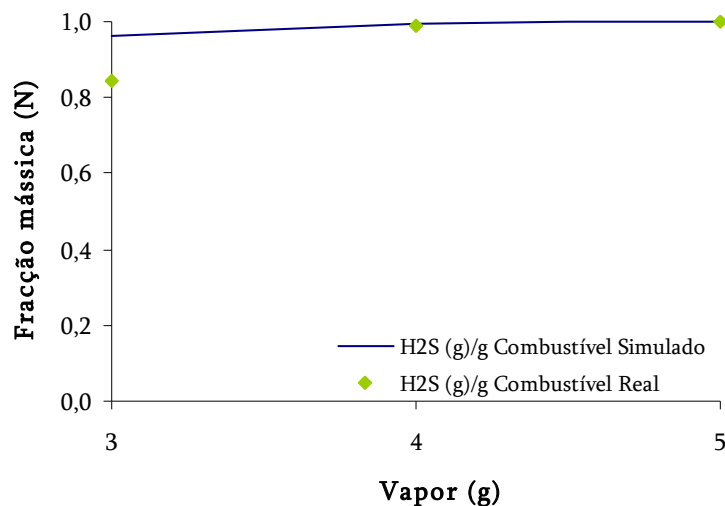


Figura 5.40: Efeito da variação da quantidade de vapor (sem  $O_2$ ) na formação de  $H_2S$  por grama de combustível alimentado.

Pelo apresentado crê-se, de facto, que o aumento de vapor de água conduza a um aumento da produção de  $H_2S$ , em princípio resultante da maior disponibilidade de radicais H, justificando-se os resultados apresentados na Figura 5.39 pelo facto dos caudais de gás obtidos com o FactSage, mesmo em condições PTN e livre de humidade, serem muito superiores aos caudais de gás obtidos experimentalmente.

De seguida apresenta-se a Figura 5.41, onde se pode observar o efeito do vapor noutras espécies de enxofre.

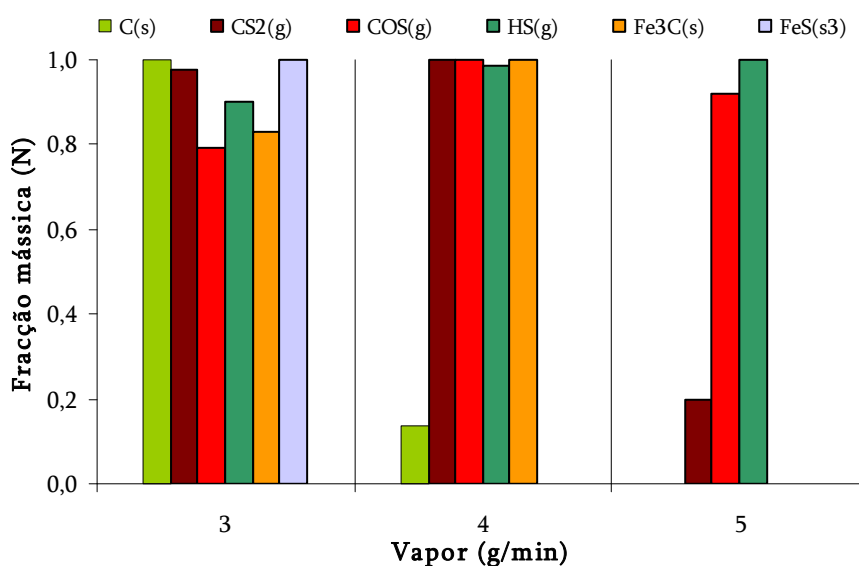


Figura 5.41: Evolução dos teores de espécies de enxofre com o aumento do vapor (sem  $O_2$ ).



Pela análise da Figura 5.41, é possível verificar que o aumento da quantidade de vapor, em especial de 4 g/min para 5 g/min, parece conduzir a um decréscimo dos teores da maioria das espécies de enxofre consideradas, o que poderá indicar que o vapor ao conduzir a um aumento da formação de  $\text{H}_2\text{S}$ , irá tornar o enxofre menos disponível para a formação de outras espécies.

Na figura 5.42, apresenta-se a comparação dos resultados obtidos experimentalmente e através da simulação relativamente ao efeito da quantidade de vapor na concentração de HCl, nas condições já descritas anteriormente.

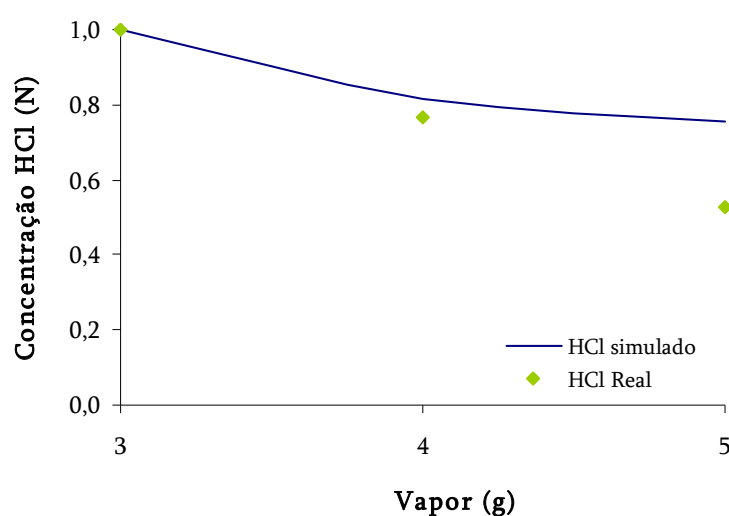


Figura 5.42: Comparação dos resultados experimentais com os resultados do FactSage para o efeito da variação de vapor (sem  $\text{O}_2$ ) na concentração de HCl.

Pela análise da Figura 5.42 é possível verificar que em ambas as situações se verificou um decréscimo da concentração de HCl com o aumento do vapor, na ausência de oxigénio, e que a curva experimental se parece adaptar aos resultados experimentais.

Como se poderá verificar pela análise da Figura 5.43, o aumento da quantidade de vapor, não só parece ter contribuído para o decréscimo dos teores de HCl no gás, como conduziu, a uma diminuição dos teores de outras espécies de cloro presentes na corrente gasosa.

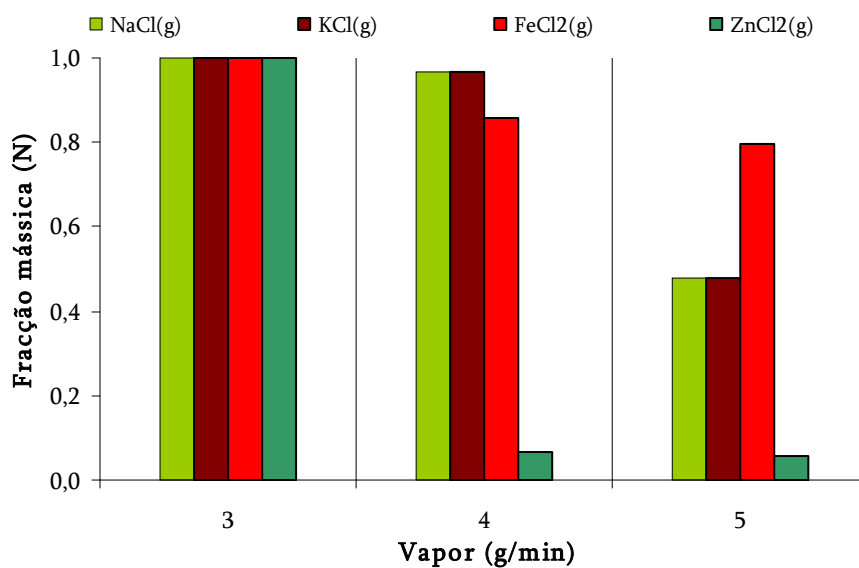


Figura 5.43: Evolução dos teores de espécies de cloro com o aumento do vapor (sem O<sub>2</sub>).

Na ausência de oxigénio, o aumento da quantidade de vapor, parece conduzir à redução da formação de espécies de cloro, seja HCl sejam cloretos metálicos, sugerindo, de facto, que o vapor conduzirá a uma inibição de libertação do cloro da matriz sólida estando estes resultados de acordo com os resultados de Crnomarkovic *et al.* 2007, que referem que o vapor poderá ter um papel importante na minimização da formação de contaminantes.

## *Capítulo VI*

### **6. Conclusões**

Os C.D.R. são um material muito heterogéneo, o que poderá estar associado a variações significativas nos resultados obtidos, pelo que o facto de se terem obtidos resultados, desde composição do gás até à concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$  na corrente gasosa, passando pelo efeito dos catalisadores nos teores das referidas espécies, comparáveis com resultados obtidos por outros autores, aquando da gasificação de combustíveis mais homogéneos como a biomassa, reflecte não só um controlo eficaz de todo o processo como também valida os resultados obtidos.

De seguida apresentam-se as principais conclusões do trabalho realizado.

#### **6.1. Composição do gás**

Comparativamente à gasificação de carvão, a gasificação de C.D.R., a  $850^\circ\text{C}$ , com uma RE de 0,2 e uma razão vapor/combustível de 1, parece conduzir à produção de um gás com teores mais elevados de  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  e outros hidrocarbonetos e com teores mais reduzidos de  $\text{H}_2$ . Embora não se tenham verificado diferenças significativas, o poder calorífico do gás demonstrou ser superior, quando apenas foi gasificado C.D.R., em grande medida devido aos mais elevados teores de hidrocarbonetos produzidos. Também a conversão energética demonstrou ser mais elevada nestas circunstâncias. Os resultados, parecem portanto demonstrar, que nas condições testadas, o C.D.R. poderá ser encarado como um substituinte do carvão, sem que com isto se ponham em causa as características do gás, nomeadamente composição.

No que diz respeito à temperatura, e considerando uma mistura CDR70CP30, com uma RE de 0,2 e um caudal de vapor constante (5 g/min), os resultados parecem demonstrar uma grande sensibilidade da composição do gás a este parâmetro operacional. Temperaturas mais

elevadas conduzem, aparentemente, a menores teores de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, mas a teores mais elevados de H<sub>2</sub>. Paralelamente, o aumento de temperatura entre 720 e 900°C conduzirá a um decréscimo, de 20%, do poder calorífico, mas a um aumento do volume de gás produzido e da conversão energética de 75% e 30%, respectivamente.

Neste cenário, considerando diversas aplicações possíveis do gás, crê-se que a operação do gasificador a temperaturas mais elevadas poderá ser aconselhável, se for pretendido o aproveitamento do hidrogénio, e/ou um gás mais limpo, ou seja com menos hidrocarbonetos reduzindo-se a formação de alcatrões. Por outro lado, a operação a temperaturas mais elevadas, deverá apresentar um custo mais elevado, pelo que se conjuntamente a este aspecto for considerado o poder calorífico e a composição do gás será, provavelmente, aconselhável operar o gasificador a temperaturas mais reduzidas, se o objectivo for a queima do gás produzido.

O aumento da quantidade de oxigénio no sistema (RE) aproxima-o a condições de oxidação, ou seja, combustão, e como tal, os teores de CO, H<sub>2</sub> e hidrocarbonetos, bem como o poder calorífico, serão reduzidos e os teores de CO<sub>2</sub> serão aumentados. Pelo apresentado e considerando apenas as possíveis utilizações do gás de gasificação, deverá ser considerado o funcionamento com RE mais reduzidas (RE até 0,2), dependendo tal facto, também, do sistema de gasificação utilizado e de como será fornecido calor a esse sistema.

## **6.2.Sulfureto de Hidrogénio**

### **Efeito dos parâmetros operacionais**

Embora o efeito dos parâmetros operacionais, na formação de H<sub>2</sub>S, não deva ser dissociado do efeito, por exemplo, do material inorgânico, por uma questão de simplicidade essa separação será feita neste ponto.

Um aspecto que parece resultar do trabalho apresentado prende-se com a relação mais ou menos linear entre os teores de enxofre nos combustíveis sólidos e a quantidade de H<sub>2</sub>S libertada com o gás. Com efeito, verificou-se que a utilização de apenas carvão, cujos teores de enxofre eram mais elevados do que os do C.D.R., provocou uma maior emissão de H<sub>2</sub>S. No entanto, considerando que a conversão de enxofre do combustível em H<sub>2</sub>S foi mais

elevada, quando se utilizou apenas C.D.R. (cerca de 77% tendo-se verificado uma conversão de 36% quando apenas se utilizou carvão), os resultados parecem demonstrar que a forma sob a qual o enxofre se encontra nos combustíveis tem um importante papel na formação de  $H_2S$ .

Considerando combustíveis com teores de enxofre idênticos ao dos utilizados, a utilização de apenas C.D.R. ou de misturas de C.D.R. com carvão, em que este último seja minoritário, conduzirá à redução da emissão de  $H_2S$  sem que com isto se reduza a qualidade (características) do gás produzido, comparativamente a um cenário em que utilize apenas carvão, ou que este seja maioritário.

Por outro lado, o aumento da temperatura irá conduzir, aparentemente, para os combustíveis utilizados, a um aumento da emissão de  $H_2S$  (passando dos 808 ppmv a uma temperatura de  $720^{\circ}C$  para 1081 ppmv quando foi considerada uma temperatura de  $850^{\circ}C$ , embora se tenha registado um decréscimo com o aumento até  $900^{\circ}C$ ). Pelo que tendo em consideração apenas este ponto, o funcionamento de uma unidade de gasificação a temperaturas mais reduzidas, poderá ser aconselhável, especialmente se for considerado que a operação a temperaturas mais reduzidas se traduzirá, provavelmente, em menores custos de operação e a um poder calorífico mais elevado.

O aumento da quantidade de oxigénio, traduzida no aumento da RE, na presença de vapor não pareceu ter conduzido a um decréscimo dos teores de  $H_2S$  na corrente gasosa como poderia ser suposto. Embora se tenha verificado uma tendência de abrandamento da formação desta espécie com o aumento da RE, os teores de  $H_2S$  continuaram a aumentar, pelo menos até à RE de 0,4. Significando, estas observações, que numa perspectiva de minimização de formação de  $H_2S$ , a operação do sistema com RE mais reduzidas, na presença de vapor, será aconselhável.

No entanto, se for considerada a operação do sistema de gasificação, apenas com oxigénio, a postura deverá ser diferente, uma vez que para maiores teores de oxigénio se verificou um decréscimo da formação de  $H_2S$  (de 240 ppmv para 144 ppmv), por um possível aumento da formação de espécies oxidadas de enxofre. E portanto se o objectivo for apenas a redução dos teores de  $H_2S$  no gás, maiores RE deverão ser utilizadas.

A utilização de apenas vapor conduziu a um aumento dos teores de  $\text{H}_2\text{S}$  na corrente gasosa, de 367 ppmv para 520 ppmv, significando que a gasificação apenas com vapor não só poderá ter desvantagens em termos de custo de operação como em termos do aumento da concentração de sulfureto de hidrogénio.

Um aspecto que parece ser importante destacar, relaciona-se com o facto de ter sido verificado, em todos os ensaios realizados, que apenas uma pequena parte do enxofre libertado com o gás ficou retido no sistema de arrefecimento e lavagem do gás, indicando que a utilização, em sistemas industriais, de colunas de lavagem com água, não será suficiente para a remoção de enxofre da corrente gasosa.

No que diz respeito à adição de catalisadores no leito, o que pareceu ser mais eficiente na remoção de enxofre da corrente gasosa, foi o óxido de zinco em forma de pó, que mesmo em quantidades pequenas no leito (5% (m/m)) conduziu a uma redução significativa dos teores de enxofre na corrente gasosa, não parecendo ter nenhum tipo de impacto negativo na qualidade do gás, comparativamente a situações em que não foi utilizado qualquer tipo de aditivo, o que se considera ser um aspecto positivo. A utilização de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  também se mostrou eficaz na remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  da corrente gasosa, no entanto o facto desta espécie se poder dissociar formando  $\text{FeO}$ , menos eficiente na remoção de sulfureto de hidrogénio, pode ser um aspecto menos positivo.

### **Efeito do material inorgânico do combustível**

Experimentalmente verificou-se que o enxofre retido na fracção sólida, sejam cinzas de ciclone ou carbonizado, independentemente das condições de operação, se encontra na forma de  $\text{CaS}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{ZnS}$  e  $\text{FeS}$ , significando que, aparentemente, os metais, que mais influência terão na captura de enxofre são o  $\text{Ca}$ , o  $\text{Zn}$  e o  $\text{Fe}$ , o que de alguma forma parece estar de acordo com os bons resultados obtidos aquando da utilização de  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e mesmo dolomite calcinada, no leito.

No entanto os resultados da simulação com o FactSage permitiram uma visão mais abrangente. Dos metais considerados, aqueles que aparentaram ter melhor resultado na redução de  $\text{H}_2\text{S}$  da corrente gasosa foram o  $\text{Ca}$  pela formação de  $\text{CaS}$ , o  $\text{Zn}$ , que conduziu à redução de  $\text{H}_2\text{S}$  pela formação de  $\text{ZnS}$  e o  $\text{Fe}$  pela formação de  $\text{FeS}$ . O sódio, demonstrou poder ter algum impacto

nos teores de  $\text{H}_2\text{S}$  apenas se estiver em grandes quantidades no sistema e o potássio apresentou um duplo efeito conduzindo a uma ligeira redução seguida de um ligeiro aumento, sendo o efeito global neutro. Por outro lado Al e Si, não demonstraram ter nenhum impacto na formação de  $\text{H}_2\text{S}$ .

## 6.3. Cloreto de Hidrogénio

### Efeito dos parâmetros operacionais

Os combustíveis utilizados, apresentaram reduzidos teores de cloro. Contudo a opção tomada de trabalhar com estes materiais, relacionou-se fundamentalmente com a necessidade de preservar os equipamentos, nomeadamente o gasificador.

Embora os valores de concentração de cloro tivessem sido muito baixos, os resultados obtidos parecem indicar que o aumento de carvão conduziu a um ligeiro decréscimo dos teores de HCl na corrente gasosa (de 78 ppmv quando apenas se utilizou C.D.R. para 51 ppmv quando apenas foi utilizado carvão). Estes resultados poderão indicar uma maior dependência relativamente à forma como o cloro se encontra nos combustíveis sólidos do que propriamente os teores de cloro dos combustíveis uma vez que no caso concreto em questão os teores de cloro no C.D.R. e no carvão utilizados eram bastante semelhantes.

No que diz respeito ao efeito da temperatura, o comportamento do cloro demonstrou ser o oposto do comportamento do enxofre, uma vez que se verificou uma tendência de decréscimo dos teores de HCl de 95 ppmv para 65 ppmv na corrente gasosa com o aumento da temperatura de 720°C para 900°C, em especial a partir dos 800°C, significando que, apenas, numa lógica de redução de HCl poderá ser considerada a utilização de temperaturas mais elevadas.

Considerando o efeito da RE, os resultados parecem confirmar os resultados obtidos por outros autores que referem que o HCl é pouco sensível à atmosfera do processo não se tendo verificado variações significativas nos teores desta espécie na corrente gasosa.

Paralelamente ao referido, dois aspectos importantes relativos ao cloro merecem ser destacados. Por um lado a maioria do cloro contabilizado como estando na fase gasosa, ficou,

efectivamente, retido no sistema de arrefecimento e lavagem do gás, significando que a utilização de sistemas deste género em situações industriais poderá desempenhar um importante papel na remoção de cloro da fase gasosa, por outro lado, verificou-se igualmente que em termos de retenção de cloro nos sólidos, a maioria ficou nas cinzas do ciclone, pressupondo a libertação de cloro da matriz sólida, com a consequente formação de cloretos metálicos que terão condensado na zona do ciclone.

Considerando a utilização de catalisadores, os resultados demonstraram que a dolomite calcinada é aquela que apresenta melhores resultados. O carbonato de potássio, também demonstrou alguma “afinidade” para a remoção de cloro da corrente gasosa no entanto, a sua utilização nas quantidades usadas nos ensaios realizados (30% (m/m)) é desaconselhada, uma vez que conduzirá a aglomeração do leito, e consequentemente a problemas de desfluidização e de diminuição de eficiência.

### **Efeito do material inorgânico do combustível**

Experimentalmente verificou-se que a retenção de cloro na fracção sólida (nomeadamente cinzas de ciclone) se deveu à formação de NaCl, KCl e CaCl<sub>2</sub>, independentemente das condições operacionais utilizadas.

Os resultados obtidos com recurso ao FactSage, parecem ter demonstrado uma maior “sensibilidade” do cloro aos metais do que o enxofre. O Ca parece ter como consequência a redução da formação de HCl, no entanto parecer ter um efeito indirecto, uma vez que o aumento de Ca no sistema embora conduza a uma redução de HCl não se traduz na formação de cloretos de cálcio, mas antes na formação de espécies como NaCl e KCl. Por outro lado, o potássio, que conduz igualmente à redução dos teores de HCl, parece ter um efeito directo uma vez que o decréscimo dos teores de HCl se traduziu num aumento de KCl no sistema, o zinco e o ferro que também mostraram ter um papel importante na redução de HCl do sistema aparentam ter um efeito directo e indirecto uma vez que o aumento dos teores de zinco e ferro conduzem ao aumento da formação de ZnCl<sub>2</sub> e FeCl<sub>2</sub> e de espécies como KCl e NaCl.

O sódio ao conduzir à formação de NaCl, parece ter demonstrado um papel importante na redução dos teores de HCl enquanto Al e Si, não demonstraram ter impacto nos teores desta espécie no gás.



## 6.4. Simulação

O FactSage, demonstrou ser uma ferramenta importante na previsão da formação de contaminantes no gás de gasificação. Para além disso, verificou-se, de uma forma geral, uma concordância razoável, entre os resultados experimentais e os obtidos com recurso ao programa, o que permite por um lado corroborar os resultados experimentais e por outro aproveitar a informação fornecida pela simulação para justificar, de alguma forma, alguns comportamentos verificados experimentalmente.

Os resultados obtidos com a simulação dos ensaios experimentais realizados permitiu verificar que em todas as situações o  $\text{H}_2\text{S}$  e o  $\text{HCl}$  são as principais espécies de enxofre e cloro no gás produzido, mas permitiu igualmente prever que outras espécies poderão ser encontradas e cujos teores no gás estarão directamente relacionados com os teores de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$ .

Um outro aspecto a realçar prende-se com o facto das espécies de enxofre e cloro previstas estarem nos sólidos resultantes do processo de gasificação, coincidirem, na generalidade com aquelas que foram determinadas com recurso à DRX.

## 6.5. Sugestões de trabalho Futuro

Embora neste trabalho se apresentem um conjunto de resultados indicativos do comportamento do enxofre e cloro em ambiente de co-gasificação de carvão com C.D.R., considera-se necessário a continuação do trabalho iniciado com a presente dissertação e que, obviamente, não se esgotou em si mesmo. Nos pontos seguintes sugerem-se alguns possíveis caminhos para continuação do trabalho realizado.

- Estudo e caracterização da estrutura do carbonizado resultante da gasificação com o objectivo de determinar a sua influência na formação/emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$ ;
- Enquadramento de resultados experimentais relativos à formação de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$  com resultados experimentais relativos à formação de outras espécies de enxofre e cloro;
- Estudos de desmineralização de combustíveis para aprofundamento do conhecimento do efeito do material inorgânico na formação de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$ ;

- Desenvolvimento de técnicas que permitam a determinação de cloro e enxofre nos alcatrões produzidos durante a gasificação;
- Continuação da utilização de ferramentas informáticas como o FactSage, com o intuito de prever a composição do gás permitindo a modelação de todo o sistema de gasificação;
- Estudos relativos à utilização de outros combustíveis, com o objectivo de identificar novas sinergias;
- Determinação da ecotoxicidade das cinzas e do carbonizado;
- Definição de eventuais aplicações das cinzas de ciclone e do carbonizado.

Para além destes aspectos considera-se importante a continuação do trabalho realizado em termos de aumento de escala assim como se considera relevante a realização de estudos de natureza económica, numa perspectiva de demonstração da tecnologia de gasificação a uma escala industrial tendo em atenção a realidade e necessidades nacionais.

## Referências Bibliográficas

- Aho, M., **(2001)**, “Reduction of chlorine deposition in FB boilers with aluminium-containing additives”, *Fuel*, Vol. 80, Numero 13, pp. 1943-1951.
- André, R., Pinto, F., Franco C., Dias, M., Gulyurtlu, I., Matos, M., Cabrita, I., **(2005)**, “Fluidized bed co-gasification of coal and olive oil industry wastes”, *Fuel*, Vol. 84, Numeros 12-13, pp. 1635-1644.
- André, R., Pinto, F., Franco, C., Tavares, C., Dias, M., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., **(2002)**, “Co-gasification study and optimisation of coal, biomass and plastic waste mistures”, *Proceedings of ASME Turbo Expo*.
- Arnold, E., **(1970)**, “U.K. steam tables in SI units”, Edward Arnold Publishers Ltd, ISBN 0-7131-3239-6.
- Arvelakis, S., Gehrman, H., Beckmann, M., Koukios, E., **(2005)**, “Preliminary results on the ash behaviour of peach stones during fluidized bed gasification: Evaluation of fractionation and leaching as pre-treatments”, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 28, Numero 3, pp.331-338.
- Attar, A., **(1978)**, “Chemistry, thermodynamics and kinetics of reactions of sulphur-coal reactions: A review”, *Fuel*, Vol. 57, Numero 4, pp. 201-212.
- Aznar, P., Caballero, M., Sancho, J., Francés, E., **(2006)**, “Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant”, *Fuel Processing Tecnology*, Vol. 87, Numero 5, pp. 409-420.
- Aznar, P., Gil, J., Caballero, M., Francés, E., Corella, J., **(1997)**, “Biomass gasification in fluidized bed at pilot scale with steam-oxygen mixtures. Product distribution for very different operating conditions”, *Energy & Fuels*, Vol. 11, Numero 6, pp. 1109-1118.
- Bale, C., Chartrand, P., Degterov, S., Eriksson, G., Hack, K., Mahfoud, R., Melançon, J., Pelton, A., Petersen, S., **(2002)**, “FactSage thermochemical software and databases”, *Calphad*, Vol. 26, Numero 2, pp. 189-228.

- Bausach, M., Krammer, G., Cunill, F., **(2004)**, “ Reaction of  $\text{Ca(OH)}_2$  with HCl in the presence of water vapour at low temperatures”, *Thermochimica Acta*, Vol. 421, Números 1-2, pp. 217-223.
- Baxter, L., Miles, T., Miles, T., Jr., Jenkins, B., Milne, T., Dayton, D., Bryers, R., Oden, L., **(1998)**, “The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences”, *Fuel Processing Technology*, Vol. 54, Números 1-3, pp. 47-78.
- Benson, S., Hurley, J., Zygarlicke, C., **(1993)**, “Predicting ash behavior in utility boilers”, *Energy & Fuels*, Numero 7, pp. 746-754.
- Berkowitz, N. **(1985)**, “The chemistry of coal”, *Coal Science and Technology* 7, Elsevier Science Publishers, Capítulo 4, pp.103-128.
- Binos 100, Manual de operação Binos Series 100, Rosemount Analytical Fischer-Rosemount, Process Analytical Division, 1. Edition 06/2000, Catalog N. ETC00265.
- Bingyan, X., Chuangzhi, W., Zhengfen, L. and Xiguang, Z., **(1992)**, “Kinetic study on biomass gasification”, *Solar Energy*, Vol. 49, Numero 3, pp. 199-204.
- Björkman, E., Strömberg, B., **(1997)**, “Release of chlorine from biomass at pyrolysis and gasification conditions”, *Energy & Fuels*, Vol.11, Numero 11, pp.1206-1032.
- Borgianni, C., De Filipis, P., Pochetti, F., Paolucci, M., **(2002)**, “Gasification process of wastes containing PVC”, *Fuel*, Vol. 81, Numero 4, pp. 1827-1833.
- Calkins, W., **(1994)**, “Chemical forms of sulphur in coal: A review”, *Fuel*, Vol., 73, Numero 4 pp. 475-484.
- Caputo, A.,C., and Pelagagge, P., M., **(2002)**, “RDF production plants: I design and costs”, *Applied Thermal Engineering*, Vol. 22, Numero 4 , pp. 423-437.
- Carpenter, A., **(1988)**, “Coal classification”, *IEA Coal Research*, ISBN 92-9029-162-1, London
- Chang, R., **(1994)**, “Química”, McGraw-Hill Inc., 5ª Edição, ISBN 0-07-011-003-4.

- Coda, B., Aho, M., Berger, R., Hein, K., **(2001)**, “Behavior of chlorine and enrichment of risky elements in bubbling fluidized bed combustion of biomass and waste assisted by additives”, *Energy & Fuels*, Vol. 15, Numero 3, pp. 680-690.
- Corella, J., Aznar, M. P., Delgado, J. and Aldea, E., **(1991)**, “Steam gasification of cellulosic wastes in a fluidized bed with downstream vessels”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 30, Numero 10, pp. 2252-2262.
- Cozzani, V., Petarca, L., Tognotti, L., **(1995)**, “Devolatilization and pyrolysis of refuse derived fuels: characterization and kinetic modelling by a thermogravimetric and calorimetric approach”, *Fuel*, Vol. 74, Numero 6, pp. 903-912.
- Crnomarkovic, N., Repic, B., Mladenovic, R., Neskovic, O., Veljkovic, M., **(2007)**, “Experimental investigation of role of steam in entrained coal gasification”, *Fuel*, Vol. 86, Numeros 1-2, pp. 194-202.
- Curujeira, T., (2004), “Co-combustão em leito fluidizado de carvão com combustíveis derivados de resíduos: influência da adição de adsorvente na distribuição de metais pesados e compostos clorados”, Tese de provas públicas para a passagem à categoria de Assistente de Investigação, INETI.
- Dayton, D., Dierdre, Belle-Oudry, **(1999)**, “Effect of coal minerals on chlorine and alkali metals released during biomass/coal cofiring”, *Energy & Fuels*, Vol. 13, Numero 6, pp. 1203-1211.
- Dias., **(2006<sup>a</sup>)**, “ Formação de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$  durante a co-gasificação de carvão com C.D.R.”, Dissertação para a obtenção do grau de Mestre, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Dias, S., Costa, M., Silva, R., Barreiro, F., **(2006)**, “Avaliação do potencial de produção e utilização de C.D.R. em Portugal Continental-Estudios Base”, CEBQ/IST.
- De Filippis, P., Borgianni, C., Paolucci M., Pochetti, F., **(2004)**, “Prediction of syngas quality for two stage gasification of selected waste feedstocks”, *Waste Management*, Vol. 24, Numero 6, pp. 633-639.
- Dou, B., Gao, j., Baek, S., Sha, X., **(2003)**, “High-temperature  $\text{HCl}$  removal with sorbents in a fixed bed reactor”, *Energy & Fuels*, Vol. 17, Numero 4, pp. 874-878.

- Dou, B., Gao, J., Sha, X., **(2001)**, “A study on the reaction kinetics of HCl removal from high-temperature coal gas”, *Fuel Processing Technology*, Vol. 72, Numero 1, pp. 23-33.
- Dou, W., Kirkby, N., Seville, J., Kiel, J., Bos, A., Uil, H., **(1996)**, “Kinetics of HCl reactions with calcium and sodium sorbents for IGCC fuel gas cleaning”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 51, Numero 11, pp. 2541-2546.
- Elled, A., Åmand, L., Leckner, B., Bengt-Åke, A., **(2006)**, “Influence of phosphorus on sulphur capture during co-firing of sewage sludge with wood or bark in fluidised bed”, *Fuel*, Vol. 85, Numero 12-13, pp. 1671-1678.
- E.P.A. (*Environmental Protection Agency*), **(2003)**, no sitio de internet: <http://www.epa.gov>
- Franco, C., **(2000)**, “Gasificação de biomassa com vapor em leito fluidizado”, Dissertação para prestação de provas de acesso à categoria de Investigador Auxiliar, INETI.
- Franco, C., Pinto, F., Gulyurtlu, I., **(2003)**, “The study of reactions influencing the biomass steam gasification process”, *Fuel*, Vol. 82, Numero 7, pp. 835-842.
- Franklin, H., Cosway, R., Peters, W., Howard, J., **(1983)**, “Effects of cations on the rapid pyrolysis of a Wyodak subbituminous coal”, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, Vol. 22, pp. 39-42.
- Furimsky, E., Zheng, L., **(2003)**, “Quantification of chlorine and alkali emissions from fluid bed combustion of coal by equilibrium calculations”, *Fuel Processing Technology*, Vol. 81, Numero 1, pp. 7-21.
- Gabra, M., Nordin, A., Öhman, M., Kjellström, B., **(2001)**, “Alkali retention/separation during bagasse gasification: a comparison between a fluidized bed and a cyclone gasifier”, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 21, Numero 6, pp. 461-476.
- García-Labiano, F., Hampartsoumian, E., Williams, A., **(1995)**, “Determination of sulfur release and its kinetics in rapid pyrolysis of coal”, *Fuel*, Vol. 74, Numero 7, pp. 1072-1079.
- Glarborg, P., Marshall, P., **(2005)**, “Mechanism and modeling of the formation of gaseous alkali sulfates”, *Combustion and Flame*, Vol. 141, Numero 1-2, pp. 22-39.

- Glazer, M., **(2007)**, “Alkali metals in combustion of biomass with coal”, Proefschrift ter verkrijging van de graad van Doctor aan de Technische Universiteit Delft.
- Ğlu, Ş., Bayrakçeken. S., Karaca, S., **(2000)**, “Dechlorination kinetics of a Turkish lignite”, Fuel, Vol. 79, Numero 13, pp. 1633-1636.
- Gómez-Serrano, V., González, M., Cervantes, M., Franco, M., García, A., **(2003)**, “Carbonization and demineralization of coals: A study by means of FT-IR spectroscopy”, Bulletin of Materials Science, Vol. 26, Numero 7, pp. 721-732.
- Granatstein, L., **(2003)**, “Case study on waste-fuelled gasification project: Greve in Chianti, Italy”, Task 36, IEA Bioenergy Agreement.
- Gryglewicz, G., Wilk, P., Yperman, J., Franco, D., Maes, I., Mullens, J., Poucke, L., **(1996)**, “Interaction of the organic matrix with pyrite during pyrolysis of a high-sulfur bituminous coal”, Fuel, Vol. 75, Numero 13, pp. 1499-1504.
- Guin, J., Tarrer, A., Prather, J., Johnson, R., Lee, J., **(1978)**, “Effects of coal minerals on hydrogenation, desulfurization and solvent extraction of coal”, Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development., Vol.17, Numero 2, pp.118-126.
- Gulyurtlu, I., **(1989)**, “Coal technology”, DEECA INETI.
- Gullet, B., Jozewicz, W., Stefanski, L., **(1992)**, “Reaction Kinetics of Ca-Based sorbents with HCl”, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 31, Numero 11, pp. 2437-2446.
- Guo, R., Yang, J., Liu, Z., **(2004)**, “Influence of heat treatment conditions on release of chlorine from Datong coal”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 71, Numero 1, pp. 179-186.
- Guo, X., Yang, X., Li, H., Wu, C., Chen, Y., **(2001)**, “Release of hydrogen chloride from combustibles in municipal solid waste”, Environmental Science Technology, Vol.35, Numero 10, pp. 2001-2005.
- Gupta, R., O'Brien, W., **(2000)**, “Desulfurization of hot syngas containing hydrogen chloride vapors using zinc titanate sorbents”, Industrial & Engineering Chemistry Research , Vol.39, pp. 610-619.

- Hansen, L., Nielsen, H., Frandsen, F., Dam-Johansen, K., Hørlyck, S., Karlsson, A., **(2000)**, “Influence of deposition formation on corrosion at a straw-fired boiler”, Fuel Processing Technology, Vol. 64, Números 1-3, pp.189-209.
- Haokan, C., Baoqin, L., Bijiang, Z., **(1999)**, “Effects of mineral matter on products and sulfur distributions in hydropyrolysis”, Fuel, Vol. 78, Numero 6, pp. 713-719.
- Hartmut, S., **(2001)**, “Status of biomass gasification for power production”, IFR Combustion Journal, Article Number 200109.
- Herguido, J., Corella, J., and Gonzalez, J., S., **(1992)**, “Steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed at a small pilot scale. Effect of the type of feedstock”, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 31, Numero 5, pp. 1274-1282.
- Highsmith, R., Soelberg, R., Hedman, O., Smoot, L., and Blackham, U., **(1985)**, “Entrained flow gasification of coal 2. Fate of nitrogen and sulphur pollutants as assessed from local measurements”, Fuel, Vol. 64, Numero 6, pp. 782-788.
- Hotchkiss, R., Livingston, W., Hall, M., **(2002)**, “Waste/Biomass co-gasification with coal”, Final report.
- Huggins, F., Huffman, G., **(1995)**, “Chlorine in coal: an XAFS spectroscopic investigation”, Fuel, Vol. 74, Numero 4, pp. 556-569
- Ibarra, J., Bonet, A., Moliner, R., **(1994)**, “Release of volatile sulfur compounds during low temperature pyrolysis of coal”, Fuel, Vol. 73, Numero 6, pp. 933-938.
- Ibarra, J., Moliner, R., Palacios, J., **(1991)**, “Catalytic effects of zinc chloride in the pyrolysis of Spanish high sulfur coals”, Fuel, Vol. 70, pp. 727-732.
- IEA **(2005)**, Clean Coal Center, “Integrated Gasification Combined Cycle (I.G.C.C)”.
- Jazbec, M., Sendt, K. and Haynes, B., S., **(2004)**, “Kinetic and thermodynamic analysis of the fate of sulphur compounds in gasification products”, Fuel, Vol. 83, Numero 16, pp. 2133-2138.
- Jenkins, B., Baxter, L., Miles, T., Jr., Miles, T., **(1998)**, “Combustion properties of biomass”, Fuel Processing Technology, Vol. 54, Números 1-3, pp. 17-46.



- Jorjani, E., Yperman, J., Carleer, R., Rezai, B., **(2006)**, “Reductive pyrolysis study of sulphur in different Tabas coal samples (Iran), Fuel, Vol. 85, Numero 1, pp.114-120.
- Keown, D., Favas, G., Hayashi, J., Li, C., **(2005)**, “Volatilisation of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis of biomass: differences between sugar cane bagasse and cane trash”, Bioresource Technology, Vol. 96, Numero 14, pp. 1570-1577.
- Khan, R., **(1989)**, “Prediction of sulphur distribution in products during low temperatures coal pyrolysis and gasification”, Fuel, Vol. 68, Numero 11, pp. 1439-1449.
- Klein, A., **(2002)**, “Gasification: An Alternative Process for Energy Recovery and Disposal of Municipal Solid Wastes”, MSc Thesis, Columbia University.
- Klein, H., Andren, W., Bolton, E., **(1975)**, “Trace element discharges from coal combustion for power production”, Water, Air and Soil Pollution, Vol. 5, pp. 71-77.
- Ko, T., Chu, H., Tseng, J., **(2006)**, “Feasibility study on high-temperature sorption of hydrogen sulphide by natural soils”, Chemosphere, Vol. 64, Numero 6, pp. 881-891.
- Kosminski, A., Ross, D., Agnew, J., **(2006)**, “Transformations of sodium during gasification of low rank coal”, Fuel Processing Technology, Vol. 87, Numero 11, pp. 934-952.
- Kosminski, A., Ross, D., Agnew, J., **(2006<sup>b</sup>)**, “Reactions between sodium and silica during gasification of a low-rank coal”, Fuel Processing Technology, Vol. 87, Numero 12, pp. 1037-1049.
- Krishnan, G., Gupta, R., Ayala, R., **(1994)**, “Development of disposable sorbents for chlorine removal from high-temperature coal derived gases”, Report DOE/METC-94/1008, Morgantown Energy Technology Center, U.S. Department of Energy.
- Kunii, D., Levenspiel, O., **(1969)**, “Fluidization Engineering”, John Wiley & Sons, Inc., Capítulos 1 e 3, pp. 1-73.
- Kuramochi, H., Wu, H., Kawamoto, K., **(2005)**, “Prediction of the behavior of HCl and H<sub>2</sub>S during gasification of selected residual biomass fuels by equilibrium calculation”, Fuel, Vol. 84, Numero 4, pp. 377-387.

- Larsona, E., D., Worrellb, E., Chena, J., S., **(1996)**, “Clean fuels from municipal solid waste for fuel cell buses in metropolitan areas”, *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 17, p. 273-298.
- Leavens, A., Hogg, D., del Buffalo, N., Giegrich, J., Fehrenbach, H., Gromke, U., Gendebien, A., Blackmore, K., Godley, A., Lewin, K., and Davis, R., **(2003)**, “Refuse derived fuel, current practice and prespectives”, European Commission-Directorate General Environment, Final Report.
- Li, J., Heinigen, A., **(1994)**, “The rate of process of H<sub>2</sub>S emission during steam gasification of black liquor char”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 49, Numero 24, pp. 4143-4151.
- Li, X., Li, C., **(2006)**, “Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian Brown coal.PartVIII. Catalysis and changes in char structure during gasification in steam”, *Fuel*, Vol. 85, Numeros 10-11, pp. 1518-1525.
- Li, W., Lu, H., and Li, B., **(2005)**, “The voaltilization behaviour of chlorine in coal during its pyrolysis and CO<sub>2</sub> gasification in a fluidized bed reactor”, *Fuel*, Vol. 84, Números 14-15, pp. 1874-1878.
- Li, Y., Wu, Y., Gao, J., **(2004)**, “Study on a New Type of HCl-Removal Agent for High-Temperature Cleaning of Coal Gas”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev*, Vol. 43, pp. 1807-1811.
- Liu, G., Itaya, Y., Yamazaki, R., Mori, S., Yamaguchi, M., Kondoh, M., **(2001)**, “Fundamental study of the behavior of chlorine during combustion of single RDF”, *Waste Management*, Vol. 21, Numero 5, pp. 427-433.
- Liu, S., Wang, Y., Yu, L., Oakey, J., **(2006)** “Thermodynamic equilibrium study of trace element transformation during underground coal gasification”, *Fuel Processing Technology*, Vol. 87, Numero 3, pp. 209-215.
- Ljung, A., Nordin, A., **(1997)**, “Theoretical feasibility for ecological biomass ash recirculation: chemical equilibrium behavior of nutrient elements and heavy metals during combustion”, *Envirnmental Science Technology*, Vol. 31, Numero 9, pp. 2499-2503.
- López, T., **(2006)**, “Volcanic gas analysis at Cerro Negro volcano, Nicaragua: chemical, spatial and thermal trends of Cerro Negro’s fumarolic gases, using new and existng gas sampling techniques”, Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Science in Geology, Michigan Technical University.

- Ma, R., Felder, R., Ferrell, J., **(1989)**, “Evolution of hydrogen sulfureto in a fluidized bed coal gasification reactor”, Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 28, Numero 1, pp. 27-33.
- Maes, I., Gryglewicz, G., Yperman, J., Franco, D., Mullens, J., Poucke, L., **(1997)**, “Effect of calcium and calcium minerals in coal on its thermal analysis”, Fuel, Vol. 76, Numero 2, pp. 143-147.
- Malkow T., **(2004)**, “Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal”, Waste Management, Vol. 24, Numero 1, pp. 53-79.
- Manzoori, A., Agarwal, P., **(1992)**, “The fate of organically bound inorganic elements and sodium chloride during fluidized bed combustion of high sodium, high sulphur low rank coals”, Fuel, Vol. 71, Numero 5, pp. 513-522.
- McCormac, B., Varney, R., **(1971)**, “Introduction to the scientific study of atmospheric pollution”, D. Reidel Publishing Company, pp. 8-52.
- Medcalf, B., D., Larsen, D., W., and Manahan, S., E., **(1998)**, "Gasification as an alternative method for the destruction of sulfur containing waste (ChemChar Process)", Waste Management Vol. 18, Numero 3, pp.197-201.
- Miura, K., Hashimoto, K., Silveston, P., **(1989)**, “Factors affecting the reactivity of coal chars during gasification, and indices representing reactivity”, Fuel, Vol. 68, Numero 11, pp. 1461-1475.
- Mojtahedi, W., Backman, R., **(1989)**, “The fate of sodium and potassium in the pressurised fluidised bed combustion and gasification of peat”, Journal of the Institute of Energy, Vol.82, pp. 189-196.
- Mondragon, F., Jaramillo, A., Saldarriga, F., Quintero, G., Fernandez, J., Ruiz, W., Hall, P., **(1999)**, “The effects of morphological changes and mineral matter on H<sub>2</sub>S evolution during coal pyrolysis”, Fuel, Vol. 78, Numero, 15, pp. 1841-1846.
- Na, J., I., Jin, S., Kim, Y., K., Lee, J., G., and Kim, J., H., **(2003)**, “Characteristics of oxygen-blown gasification for combustible waste in a fixed-bed gasifier”, Applied Energy Vol. 75, Numeros 3-4, pp. 275-285.

- Newby, R., Smeltzer, E., Lippert, T., Slimane, R., Akpolat, O., Pandya, K., Lan, F., Williams, B., leppin, D., **(2001)**, “Novel gas cleaning/conditioning for integrated gasification combined cycle”, DOE Award Number: DE-AC26-99FT40674.
- Nichols, M., Hedman, O., Smoot, D., and Blackman, A., **(1989)**, “Fate of coal-sulphur in a laboratory scale coal gasifier”, *Fuel*, Vol. 68, pp. 243-248.
- Niessen, W., Markes, C., **(1996)**, “Evaluation of gasification and novel thermal processes for treatment of municipal solid waste”, NREL/TP-430-21612, National Renewable Laboratory, USA.
- Norheim, A., **(2005)**, “Experimental investigation of solid oxide fuel cells using biomass gasification producer gases”, A thesis submitted to the Norwegian University of Science and Technology for the degree of Doktor Ingeniør.
- O’Brien, W., Gupta, R., Honea, F., **(1992)**, “Desulfurization of hot fuel gas produced from high-chlorine Illinois coals”, Technical Report DOE/PC/91334-T102.
- Ocampo, A., Arenas, E., Chejne, F., Espinel, J., Londoño, C., Aguirre, J., and Perez, J., D., **(2003)**, “An experimental study on gasification of Colombian coal in fluidised bed”, *Fuel*, Vol., 82, Numero 2, pp. 161-164.
- Olsson, J., Jäglid, U., Pettersson, J., **(1997)**, “Alkali metal emission during pyrolysis of biomass”, *Energy & Fuels*, Vol. 11, Numero 4, pp. 779-784.
- Ozdemir, S., Bardakci, T., **(1999)**, “Hydrogen sulfide removal from coal gas by zinc titanate sorbent”, *Separation and purification technology*, Vol. 16, pp. 225-234.
- Pajarre, R., Koukkari, P., Räsänen, E., **(2006)**, “Inclusion of the Donnan effect in Gibbs energy minimization”, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 125, Numero 1, pp. 58-61.
- Pan, Y., Perales, J., Velo, E., Puigjaner, L., **(2005)**, “Kinetic behaviour of iron oxide sorbent in hor gas dessulfurization”, *Fuel*, Vol. 84, Numero 9, pp. 1105-1109.
- Partanen, J., **(2004)**, “Chemistry of HCl and limestone in fluidised bed combustion”, Academic Dissertation, Laboratory of Inorganic Chemistry, Åbo Akademi, Finland”.

- Pinto, F., Lopes, H., André, R., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., **(2008)**, “Effect of catalysts in the quality of syngas and by-products obtained by co-gasification of coal and wastes. 2: Heavy metals, sulphur and halogen compounds abatement”, *Fuel*, Vol. 87, Numero 7, pp. 1050-1062.
- Pinto, F., Franco, C., André, R., Tavares, C., Dias, M., Gulyurtlu, I. and Cabrita, I., **(2003)**, “Effect of experimental conditions on co-gasification of coal, biomass and plastics wastes with air/steam mixtures in a fluidized bed system”, *Fuel*, Vol. 82, Numeros 15-17, pp. 1967-1976.
- Pinto, F., Lopes, H., André, R., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., **(2007<sup>c</sup>)**: “Effect of catalysts in the quality of syngas and by-products obtained by co-gasification of coal and wastes.1.Tars and nitrogen abatement”, *Fuel*, Vol. 86, Numero 14, pp. 2052-2063.
- Pinto, F., Miranda, M., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., **(2002)**, “Co-gasification of biomass mixed with plastics”, *Fuel*, Vol. 81, Numero 3, pp. 291-297.
- Ponzio, A., Kalisz, S., and Blasiak, W., **(2005)**, “Effect of operating conditions on tar and gas composition in high temperature air/steam gasification (HTAG) of plastic containing waste”, *Fuel Processing Technology*, Vol. 87, Numero 3, p. 223-233.
- Price, T., Smoot, L., Hedman, P., **(1983)**, “Measurement of nitrogen and sulphur pollutants in an entrained-coal gasifier”, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol. 22, pp. 110-116.
- Prins, J., Ptasiński, J., **(2003)**, “Energy and exergy analysis of the oxidation and gasification of carbon”, *Energy*, Vol. 30, Numero 7, pp. 982-1002.
- Quyn, D., Wu, H., Bhattacharya, S., Li, C., **(2002)**, “Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part II. Effects of chemical form and valence”, *Fuel*, Vol. 81, Numero 2, pp. 151-158.
- Quyn, D., Wu, H., Hayashi, J., Li, C., **(2003)**, “Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian Brown coal. PartIV. Catalytic effects of NaCl and ion-exchangeable Na in coal on char reactivity”, *Fuel*, Vol. 82, Numero 5, pp. 587-593.

- Ratafalia-Brown, J., Manfredo, L., Hoffman, J., Ramezan, M., **(2002)**, “Major environmental aspects of gasification based power generation technologies-Final Report”, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, (NETL).
- Reid, R., Prausnitz, J., Poling, B., **(1987)**, “The properties of gases & liquids”, McGraw-Hill International Editions, Chemical Engineering Series, Fourth Edition, ISBN 0-07-100284-7.
- Risnes, H., Fjellerup, J., Henriksen, U., Moilanen, A., Norby, P., Papadakis, K., Posselt, D., Sørensen, L., **(2003)**, “Calcium addition in straw gasification”, Fuel, Vol. 82, Numero 6, pp. 641-651.
- Salo, K., Mojtahedi, W., **(1998)**, “Fate of alkali and trace metals in biomass gasification”, Biomass and Bioenergy, Vol. 15, Numero 3, pp.263-267.
- Samaras, P., Diamadopoulos, E., Sakellaropoulos, G., **(1994)**, “Acid treatment of lignite and its effect on activation”, Carbon, Vol. 32, Numero 5, pp. 771-776.
- Santos, A., **(1990)**, “Reactores Químicos”, Fundação Calouste Gulbenkian, Vol. I, Tutorial 2, pp.25-74.
- Sawa, W., Hedman, P., Soot, L., Blackham, **(1989)**, “The behaviour of chlorine in Kentucky and Illinois coals during combustion and its effects on ash deposits”, Fuel, Vol. 68, Numero 5, pp. 573-580.
- Sequeira, J., **(1986)**, “Manual de conservação de energia-Fabricação de tijolos telhas e refractários”, Vol. 22, Ministério da Indústria e Energia, Direcção-Geral de Energia
- Schwager, J., Whiting, K., **(2003)**, “Progress towards commercializing waste gasification-A world status report”, Juniper Consulting Services, Lda, Presentation to the Gasification Technologies Conference.
- Shao, D., Hutchinson, E., Cao, H., Pan, W., **(1994)**, “Behavior of chlorine during coal pyrolysis”, Energy & Fuels, Vol. 8, pp. 399-401.
- Smith, S., Pitcher, H., Wigley, T., **(2001)**, “Global and regional anthropogenic sulfur dioxide emissions”, Global and Planetary Change, Vol. 29, Numero 1-2, pp. 99-119.
- Smoot, D., Smith, J., **(1985)**, “Coal Combustion and Gasification”. Plenum Press, New York.

- Spears, D., (2005), "A review of chlorine and bromine in some United Kingdom coals", International Journal of Coal Geology, Vol 64, Numero 3, pp. 257-265.
- Steenari, B., Lindqvist, O., Langer, V., (1998), "Ash sintering and deposit formation in PFBC", Fuel, Vol. 77, Numero 5, pp. 407-417.
- Strange, K., (2002), "Overview of waste management options: their efficacy and acceptability", Issues in Environmental Science Technologies, Numero 18, The Royal Society of Chemistry.
- Struis, R., Scala, C., Stucki, S., Prins, R., (2002), "Gasification reactivity of charcoal with CO<sub>2</sub>. Part I: conversion and structural phenomena", Chemical Engineering Science, Vol. 57, Numero 17, pp. 3581-3592.
- SØrum, L., Frandsen, F., Hustad, J., (2003), "On the fate of heavy metals in municipal solid waste part I: devolatilisation of heavy metals on the grate", Fuel, Vol. 82, Numero 18, pp. 2273-2283.
- Sun, P., Grace, J., Lim, J., Anthony, E., (2008), "Determination of intrinsic rate constants of the CaO-CO<sub>2</sub> reaction", Fuel, Vol. 63, Numero 1, pp. 47-56.
- Takeda, M., Ueda, A., Hashimoto, H., Yamada, T., Suzuli, N., Sato, M., Tsubouchi, N., Nakazato, Y. and Ohtsuka, Y., (2005), "Fate of chlorine and fluorine in a sub-bituminous coal during pyrolysis and gasification", Fuel, Vol. 85, Numero 2, pp. 235-242.
- Telfer, M., Zhang, K., (2001), "The influence of water-soluble and acid-soluble inorganic matter on sulphur transformations during pyrolysis of low rank coals", Fuel, Vol. 80, Numero 14, pp. 2085-2098.
- Telfer, M., Zhang, K., (1998), "Investigation of sulfur retention and the effect of inorganic matter during pyrolysis of south Australian low rank coals", Energy & Fuels, Vol. 12, Numero 6, pp. 1135-1141.
- Thompson, D., Argent, B., (2002), "Prediction of the distribution of trace elements between the product streams of the Prenflo gasifier and comparison with reported data", Fuel, Vol. 81, Numero 5, pp. 555-575.

- Tsubouchi, N., Ohtsuka, S., Hashimoto, H. and Ohtsuka, Y., **(2004)**, “Several distinct types of HCl evolution during temperature-programmed pyrolysis of high-rank coals with almost the same carbon contents”, *Energy & Fuels*, V. 18, Numero 5, pp. 1605-1606.
- Turare, C., **(1997)**, “Biomass gasification, technology and utilization”, ARTES Institute, University of Flensburg no sitio de internet: <http://members.tripod.com/~cturare/his.htm>.
- Turn, S., Kinoshita, C., Ishimura, D., Zhou, J., **(1998)**, “The fate of inorganic constituents of biomass in fluidized bed gasification”, *Fuel*, Vol. 77, Numero, 3, pp. 135-146.
- Uemiya, S., Kobayashi, T., Kojima, T., **(2001)**, “Desulfurization behavior of Ca-based absorbents under periodically changing condition between reducing and oxidizing atmosphere”, *Energy Conversion and Management*, Vol. 42, Numeros, 15-17, pp. 2029-2041.
- Uzun, D., Özdoğan, S., **(2006)**, “Sulfur removal from original and acid treated lignites by pyrolysis”, *Fuel*, Vol. 85, Numero 3, pp.315-322.
- Van der Drift, A., Boerrigter, H., Coda, B., Cieplik, M., Hemmes, K., **(2004)**, “Entrained flow gasification of biomass, ash behaviour, feeding issues and system analysis”, ECN-C-04-039.
- Van der Drift, A., van Doorn, J., Vermeulen, J.W., **(2001)**, “Ten residual biomass fuels for circulating fluidized-bed gasification”, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 20, Numero 1, pp. 45-56.
- Van Paasen, S., Cieplik, M., Phokawat, N., **(2006)**, “Gasification of non-woody biomass: Economic and technical perspectives of chlorine and sulphur removal from product gas (non-confidential version)”, ECN Biomass, Coal and Environmental Research, ECN-C-06-032.
- Vassilev, S., Braekman-Danheux, C., Laurent, P., **(1999)**, “Characterization of refuse-derived char from municipal waste 1. Phase-mineral and chemical composition”, *Fuel Processing Technology*, Vol. 59, Numeros 2-3, pp. 95-134.
- Vassileva, C., Vassilev, S., **(2006)**, “Behaviour of inorganic matter during heating of Bulgarian coals 2. Subbituminous and bituminous coals”, *Fuel Processing Technology*, Vol. 87, Numero 12, pp. 1095-1116.
- Verdone, N., De Fillipis, P., **(2006)**, “Reactions Kinetics of hydrogen chloride with sodium carbonate”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 21, Numero 21, pp. 7487-7496.



- Wang, Y., Kinoshita, M., **(1992)**, “Experimental analysis of biomass gasification with steam and oxygen”, *Solar Energy*, Vol. 49, Numero 3, pp. 153-158.
- Wei, X., Lopez, C., Puttkamer, T., Schnell, U., Unterberger, S., Hein, K., **(2002)**, “Assessment of chlorine-alkali-mineral interactions during co-combustion of coal and straw”, *Energy & Fuels*, Vol. 16, Numero 5, pp. 1095-1108.
- Wei, X., Schnell, U., Hei, G., **(2005)**, “Behavior of gaseous chlorine and alki metals during biomass thermal gasification”, *Fuel*, Vol. 84, Números 7-8, p. 841-848.
- Weinell, C., Jensen, P., Dam-Johansen, K., Livbjerg, H., **(1992)**, “Hydrogen chlorine reaction with lime and limestone: kinetics and sorption capacity”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol. 31, Numero 1, pp. 164-171.
- Wey, M., Liu, K., Lin, C., Chang, F., **(2008)**, “Influences of chlorine content on emission of HCl and organic compounds in waste incineration using fluidized beds”, *Waste Management*, Vol. 28, Numero 2, pp. 406-415.
- Wu, H., Hayashi, J., Chiba, T., Takarada, T., Li, C., **(2004)**, “Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian Brown coal. Part V. Combined effects of Na concentration and char structures on char reactivity”, *Fuel*, Vol. 83, Numero 1, pp. 23-30.
- Wu, H., Quyn, D., Li, C., **(2002)** “Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during pyrolysis and gasification of Victorian Brown coal. Part III. The importance of the interactions between volatiles and char at high temperature”, *Fuel*, Vol. 81, Numero 8, pp. 1033-1039.
- Ye, D., Agnew, J., Zhang, D., **(1998)**, “Gasification of a South Australian low rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies”, *Fuel*, Vol. 77, Numero 11, pp. 1209-1219.
- Yoshiie, R., Nishimura, M., Moritomi, H., **(2002)**, “Influence of ash composition on heavy metal emissions in ash melting process”, *Fuel*, Vol. 81, Numero 10, pp. 1335-1340.
- Young, C., **(2006)**, “Pressure effects on black liquor gasification”, in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Philosophy, School of Chemical and Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology.

- Yperman, J., Franco, D., Mullens, J., Poucke, L., Gryglewicz, G., Jasienko, S., **(1995)**, “Determination of sulfur groups in pyrolysed low-rank coal by atmospheric-pressure t.p.r.”, Fuel, Vol. 74, Numero 9, pp. 1261-1266.
- Yrjas, K., Zevenhoven, C., Hupa, M., **(1996)**, “Hydrogen sulfide capture by limestone and dolomite at elevated pressure.1.Sorbent performance”, Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 35, Numero 1, pp. 176-183.
- Yudovich, Y., Ketris, M., **(2006)**, “Chlorine in coal: A review”, International Journal of Coal Geology, Vol. 67, Numeros 1-2, pp. 127-144.
- Zevenhoven, R., Kilpinen, P., **(2004)**, “Control of pollutants in flue gases and fuel gases”, Helsinki University of Technology, Online Book, no sitio de internet: <http://users.tkk.fi/~rzevenho/gasbook>.
- Zevenhoven-Onderwater, M., Backman, R., Skrifvars, B., Hupa, M., **(2001)**, “The ash chemistry in fluidized bed gasification of biomass fuels. Part I: predicting the chemistry of melting ashes and bed ash material interaction”, Fuel, Vol. 80, Numero 10, pp. 1489-1502.

## Anexo A: Calibração analítica do rotâmetro de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>

Nas Figuras (C.1.a) e (C.1.b) apresenta-se a calibração do rotâmetro de azoto e de oxigénio respectivamente.

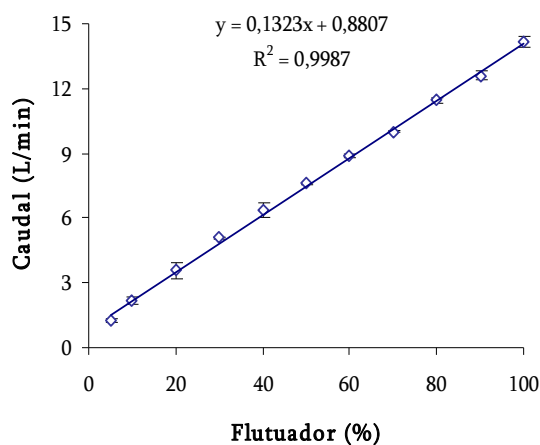


Figura A.1.a: Calibração do rotâmetro de azoto.

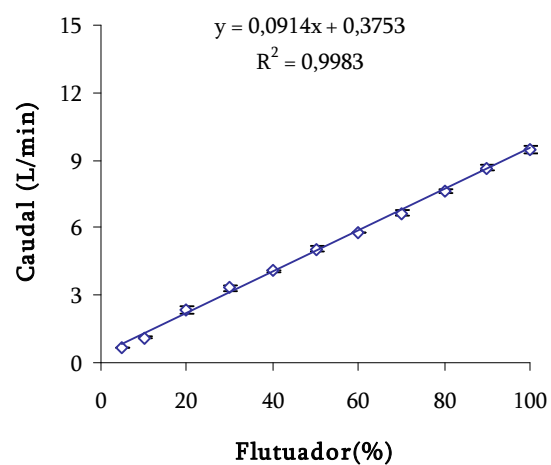


Figura A.1.b: Calibração do rotâmetro de oxigénio.

## Anexo B: Velocidade de Fluidização

Um aspecto importante para a validação dos resultados obtidos, tratando-se de uma instalação de leito fluidizado, é a garantia de fluidização do leito, justificando-se, portanto, a apresentação deste anexo.

Sendo a fluidização de um leito definida como a operação pela qual os sólidos do leito adoptam um comportamento idêntico ao de um fluido pelo contacto com um gás ou líquido, a velocidade mínima de fluidização,  $u_{mf}$ , é a velocidade superficial em condições de fluidização mínima, (Kunii *et al.*, 1969).

Tendo em consideração que as partículas do leito têm um diâmetro reduzido ( $d_p=360\mu\text{m}$ ), e que  $Re_{mf}<20$  (equação B2), considera-se a equação B1 para o cálculo da  $u_{mf}$  (Kunii *et al.*, 1969).

$$u_{mf} = \left( \frac{d_p^2 \times (\rho_s - \rho_g) \times g}{150 \times \mu} \right) \times \left( \frac{e^3 \times \phi}{1 - e} \right) \quad (B1)$$

$$Re_{mf} = \frac{d_p \times u_{mf} \times \rho_g}{\mu} \quad (B2)$$

Em que:

$Re_{mf}$ : Numero de Reynolds para a velocidade minima de fluidização-(Adimensional),

$g$ : Acelaração da gravidade-(9,81m/s<sup>2</sup>),

$u_{mf}$ : Velocidade mínima de fluidização-(m/s),

$d_p$ : diâmetro da partícula-(m),

$e$ : Fracção de vazios-(0,45),

$\rho_s$ : Massa especifica do sólido-(kg/m<sup>3</sup>),

$\rho_g$ : Massa especifica do fluido à temperatura de reacção-(kg/m<sup>3</sup>),

$\mu$ : Viscosidade do fluido à temperatura de reacção-(N.s/m<sup>2</sup>),

$\phi$ : Coeficiente de esfericidade-(0,75).

Se a velocidade de fluidização for igual à velocidade mínima de fluidização embora seja considerado o leito como estando fluidizado, a fluidização é incipiente, pelo que em condições de operação se deve utilizar uma velocidade superior à velocidade minima de fluidização.

$$u_f = x \times u_{mf} \quad (B3)$$

Tendo em consideração o referido, apresenta-se na Figura B1 a relação entre a  $u_f$  e a  $u_{mf}$  na maioria dos ensaios realizados.

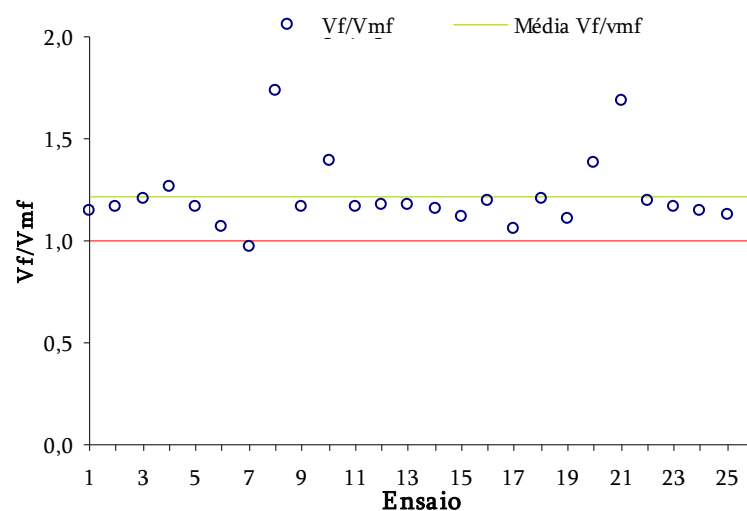


Figura B1: Velocidade de Fluidização.

Pela análise da Figura B1 é possível verificar que em apenas um dos ensaios experimentais (ensaio 7), considerados, a velocidade de fluidização foi ligeiramente inferior à velocidade mínima de fluidização. Em todos os outros se verificou que a velocidade de fluização foi superior cerca de 1,21 vezes, em média, à velocidade mínima de fluidização.

## Anexo C: Balanço energético ao gasificador

Embora não se considere um ponto fundamental para a compreensão dos resultados obtidos no âmbito do presente trabalho, apresenta-se de seguida o balanço energético ao reactor de gasificação, tendo por base um ensaio com a mistura CDR70CP30, a uma temperatura de 850°C, com uma razão de equivalência de 0,2 e um caudal de vapor constante (5 g/min). A fronteira estabelecida engloba o reactor de gasificação e o ciclone, como se apresenta na Figura C1.

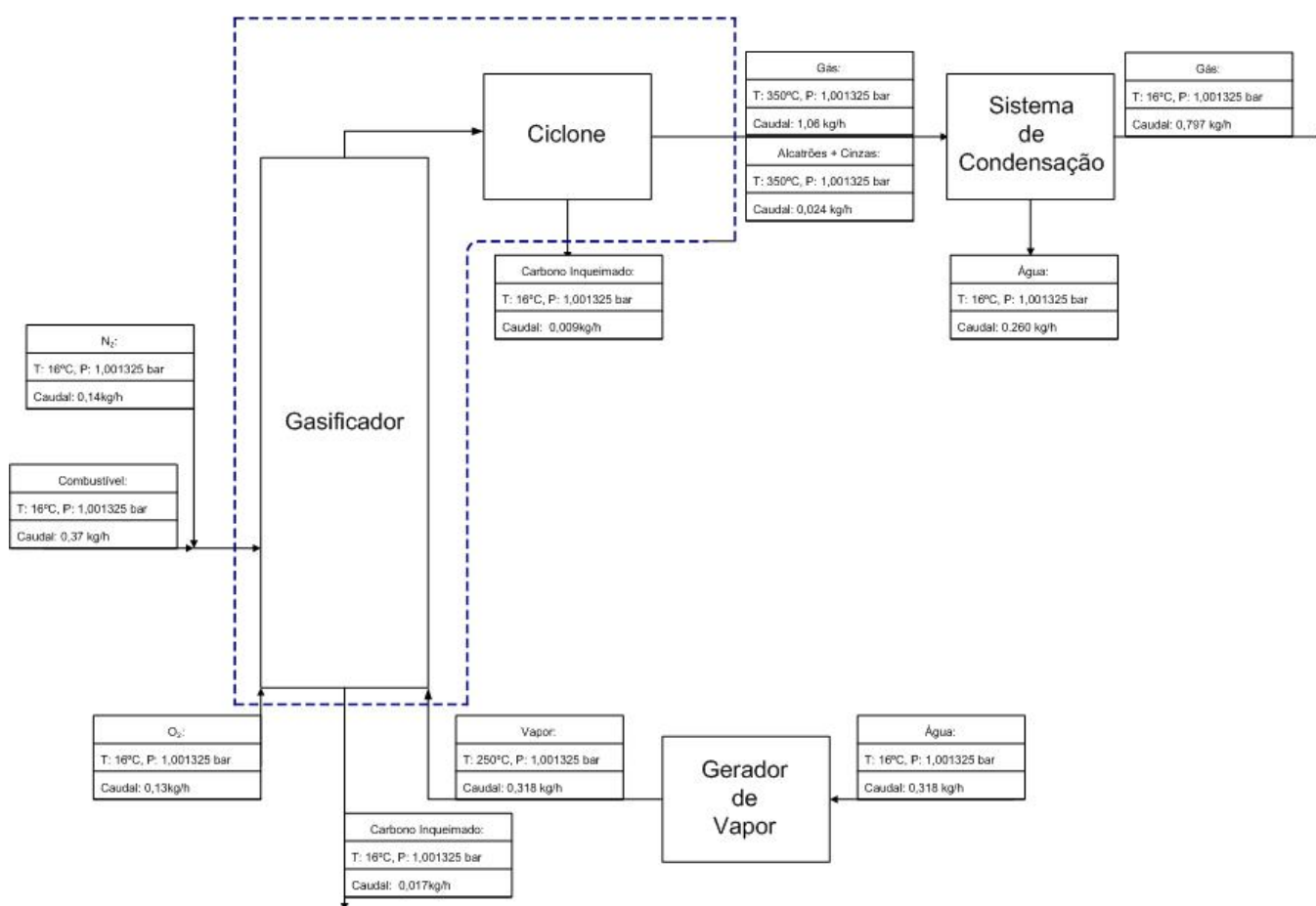


Figura C1: Diagrama do sistema de gasificação com caudais de entrada e saída.

Consideraram-se como correntes de entrada o caudal de combustível sólido, de vapor, de oxigénio e de azoto bem como o calor fornecido pelas resistências eléctricas, apresentando-se as características de cada uma das correntes no Quadro C1.

Quadro C1: Caracterização das correntes de entrada.

	Combustível sólido	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(vapor)</sub>	Resistências eléctricas
Caudal mássio (kg/h)	0,37	0,13	0,14	0,318	-
Temperatura entrada (°C)	16	16	16	250	-
P.C.S. (kJ/kg)	19451	-	-	-	-
Cp (kJ/kg.K)	-	0,916	1,040	1,97	-
$\Delta h_{vap}$ (kJ/kg) <sup>(*)</sup>	-	-	-	2675,4	-
Consumo (kJ/h)	-	-	-	-	13839

(\*) Fonte (Arnold, 1970)

Como correntes de saída considerou-se o caudal de gás húmido (no ciclone) e a mistura de alcatrões (naftaleno) e cinzas arrastadas com a corrente gasosa, a 350°C; assim como foi considerada a massa de resíduo carbonoso e de cinzas de ciclone obtidas após o ensaio, a 16°C, sendo apresentadas no Quadro C2 as características das correntes de saída.

Quadro C2: Caracterização das correntes de saída.

	Gás seco	Gás húmido	Sólidos e alcatrões no gás <sup>(*)</sup>	Cinzas de ciclone <sup>(*)</sup>	Carbonizado <sup>(*)</sup>	Perdas
Caudal mássio (kg/h)	0,78	1,06	0,024	0,009	0,017	-
% Carbono	-	-	-	27,52	5,864	-
Temperatura saída (°C)	350	350	350	16	16	-
P.C.S. (kJ/kg)	11172	7450	19841	-	-	-
$\Delta H_c^\circ$ (C) (kJ/kg)	-	-	-	32653	32653	-
$\Delta H_c^\circ$ (H) (kJ/kg)	-	-	-	141650	141650	-
Cp (kJ/kg.K)	1,53	1,70	2,48 (alcatrões) 1(sólidos)	1	1	-
$\Delta h_{vap}$ (kJ/kg)	-	-	398 (alcatrões)	-	-	-
E	-	-	-	-	-	0,9
B	-	-	-	-	-	5,22
Temperatura superfície (°C)	-	-	-	-	-	40

(\*) O valor de Cp dos sólidos foi assumido, foi igualmente assumido que os alcatrões apenas continham naftaleno.

Por uma questão de facilidade de cálculo, considerou-se como temperatura de referência ( $T_{ref}$ ) a temperatura ambiente, 16°C. A maioria dos parâmetros termodinâmicos foram calculados

com base em dados bibliográficos. Nesse sentido, considera-se importante a apresentação das equações utilizadas antes da apresentação do balanço energético.

O calor específico ( $C_p$ ) do oxigénio, azoto, vapor e alcatrões foi calculado utilizando uma adaptação da equação apresentada por Reid *et al.* (1988) (equação C1), onde  $M_x$  representa a massa molar de  $x$  expressa em g/mol. A temperatura expressa em K é representada por  $T$  e o calor específico é expresso em kJ/kg.K. No que diz respeito ao  $C_p$  dos sólidos foi assumido como sendo igual a 1kJ/kg.K.

$$C_p = \frac{(CPVAPA + (CPVAPB) \times T + (CPVAPC) \times T^2 + (CPVAPD) \times T^3)}{M_x} \quad (C1)$$

A entalpia de vaporização do naftaleno ( $\Delta h_{vap}$ ), expressa em kJ/kg, foi calculada através da equação C2a e da equação C2b (Reid *et al.*, 1987) ( $T_e$ : temperatura de ebulição expressa em K).

$$\Delta S_v = 58,20 + 13,7 \times \log(M_x) + 6,49 \times \frac{(T_e - (263 \times M_x)^{0,581})^{1,037}}{M_x} \quad (C2a)$$

$$\frac{\Delta h_{vap}}{T_e} = \frac{\Delta S_v}{M_x} \quad (C2b)$$

Tendo em consideração a fracção (mássica) de carbono e de hidrogénio no naftaleno (%C (m/m) e %H (m/m)) bem como os calores de combustão do carbono e do hidrogénio ( $\Delta H_c^\circ$  (C) e  $\Delta H_c^\circ$  (H)) em kJ/kg foi calculado o P.C.S. da mistura alcatrões+sólidos através da equação C3, (considerando que será 50% do P.C.S. do naftaleno).

$$P.C.S._{alc} = 0,5 \times (\%C(m/m) \times \Delta H_c^\circ(C) + \%H(m/m) \times \Delta H_c^\circ(H)) \quad (C3)$$

No que diz respeito às perdas de calor e considerando apenas perdas por radiação e por convecção, o calculo do coeficiente de transferência de calor por radiação  $U_r$  (kJ/h.m<sup>2</sup>.°C) e do coeficiente de transferência de calor por convecção  $U_c$  (kJ/h.m<sup>2</sup>.°C), é apresentado nas equações C4a e C4b, em que  $E$  é a emissividade do material,  $B$  o factor de geometria,  $T_s$  a temperatura da superfície em °C e  $T_a$  a temperatura ambiente em °C (Sequeira, 1986).



$$U_r = \frac{20,4 \times E}{T_s - T_a} \times \left[ \left( \frac{T_s + 273}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_a + 273}{100} \right)^4 \right] \quad (C4a)$$

$$U_c = B \times (T_s - T_a)^{0,25} \quad (C4b)$$

### Corrente de entrada

A quantidade de energia à entrada é dada pelo somatório do calor (Q) associado a cada uma das correntes, incluindo o calor fornecido pelas resistências eléctricas (equação C5).

$$E_{Entrada} = Q_{comb} + Q_{O_2} + Q_{N_2} + Q_{resistências} \quad (C5)$$

O calculo do calor associado a cada uma das correntes de entrada é dado pelas equações C6 a C9, em que  $\dot{m}$  representa o caudal mássico (kg/h) e  $\Delta T$  a diferença entre a temperatura da corrente e a  $T_{ref}$  em K.

$$Q_{comb} = PCS \times \dot{m}_{Comb} + \dot{m}_{comb} \times Cp_{comb} \times \Delta T \quad (C6)$$

$$Q_{O_2} = \dot{m}_{O_2} \times Cp_{O_2} \times \Delta T \quad (C7)$$

$$Q_{N_2} = \dot{m}_{N_2} \times Cp_{N_2} \times \Delta T \quad (C8)$$

$$Q_{vapor} = \dot{m}_{vapor} \times \Delta h_{vap} + \dot{m}_{vapor} \times Cp_{vapor} \times \Delta T \quad (C9)$$

No que diz respeito às resistências eléctricas, a medição de consumo foi feita através de um analisador de rede Chavin Arnaux, tendo-se registado um consumo médio, durante o ensaio de 3,844 kW, que corresponde a 13839 kJ/h.

Uma vez que a  $T_{ref}$  é igual à temperatura da corrente de entrada de combustível, oxigénio e azoto, tem-se que nestes casos os termos de calor sensível se anulam pelo que  $Q_{O_2} = Q_{N_2} = 0$  kJ/h, e  $Q_{comb}$  é dado pelo produto do P.C.S. pelo caudal de combustível. No Quadro C3, apresentam-se os resultados obtidos, para as correntes de entrada.

Quadro C3: Energia à entrada do gasificador.	
Corrente	(kJ/h)
$Q_{comb}$	7119
$Q_{O_2}$	0
$Q_{O_2}$	0
$Q_{Vapor}$	151
$Q_{resist}$	13839
$E_{Entrada}$	21109

### Corrente de saída

A quantidade de energia à saída é dada pelo somatório do calor associado a cada uma das correntes, incluindo as perdas (equação C10).

$$E_{Saída} = Q_{gás} + Q_{sólidosnogás} + Q_{Perdas} + Q_{carbonizado} + Q_{cinzasclon} \quad (C10)$$

O calculo do calor associado a cada uma das correntes de saída é dado pelas equações C11 a C15, em que o coeficiente global de energia  $U$  (kJ/h.m<sup>2</sup>.°C) é dado pela soma de  $U_r$  e  $U_c$  e  $A$  representa a área da superfície externa do forno (m<sup>2</sup>).

$$Q_{gás} = \dot{m}_{gásSeco} \times C_{p_{gás\ seco}} \times \Delta T + \dot{m}_{H_2O} \times (C_{p_{H_2O}} \times \Delta T + h_{vap}) + \dot{m}_{gases} \times PCS_{gases} \quad (C11)$$

$$Q_{sólidosnogás} = \dot{m}_{sólidos+alcatrões} \times PCS_{mistura} + \dot{m}_{alcatrões} \times (C_{p_{naftaleno}} \times \Delta T + \Delta h_{vap}) + \dot{m}_{sólido} \times C_{p_{sólido}} \times \Delta T \quad (C12)$$

$$Q_{carbonizado} = \dot{m}_{carbonocarbonizado} \times \Delta H_c^\circ(C) \quad (C13)$$

$$Q_{cinzasdeciclone} = \dot{m}_{carbonociclone} \times \Delta H_c^\circ(C) \quad (C14)$$

$$Q_{perdas} = A \times U \times \Delta T \quad (C15)$$

O calculo das perdas na equação C15, é apenas respeitante às perdas na parede lateral, em que o forno é considerado como um cilindro, com 0,36 m de diâmetro externo e 0,55 m de altura. Considerando que a  $E_{Entrada}$  é igual à  $E_{saída}$ , é possível determinar as outras perdas de calor não consideradas na equação C15, como as perdas no topo e base do reactor/forno, ligações de termopares e do alimentador, etc (equação C16).

$$Q_{Outrasperdas} = E_{Entrada} - (Q_{gás} + Q_{Sólidosnogás} + Q_{carbonizado} + Q_{Cinzas} + Q_{perdas}) \quad (C16)$$

No Quadro C4, apresentam-se os resultados obtidos, para as correntes de saída.

Quadro C4: Energia à saída do gasificador.	
Corrente	(kJ/h)
$Q_{gás}$	9180,5
$Q_{sólidosnogás}$	492,8
$Q_{carbonizado}$	32,6
$Q_{cinzas}$	80,9
$Q_{Perdas}^{(*)}$	476,24
$E_{saída}$	10263,0

(\*)- perdas na superfície

Tendo em consideração a informação do Quadro C4 e a equação C16, verifica-se que o total de perdas e/ou de energia (calor) não contabilizado ronda os 10,84MJ, que é um valor bastante significativo.

Tendo em consideração os resultados obtidos foi calculada a eficiência de gás quente (EGQ) e de gás frio (EGF), através da equação C17 e da equação C18.

$$EGQ = \frac{(Teorenergéticodogás + Calorsensiveldogás)}{(Teorenergéticodocombustível + Energiaconsumida)} \times 100 = 46,2\% \quad (C17)$$

$$EGF = \frac{(Teorenergéticodogás)}{(Teorenergéticodocombustível + Energiaconsumida)} \times 100 = 39,9\% \quad (C18)$$

## Anexo D: Simulação do efeito dos parâmetros operacionais na formação de H<sub>2</sub>S e HCl

### Efeito da Temperatura

Considerando uma mistura CDR70CP30 (6,3 g/min), uma RE (0,2) e um caudal de vapor (5 g/min) constantes, apresenta-se o efeito da variação de temperatura entre 400 e 1150°C, nos teores de H<sub>2</sub>S, bem como nos teores de outras espécies de enxofre presentes (Figura D1).

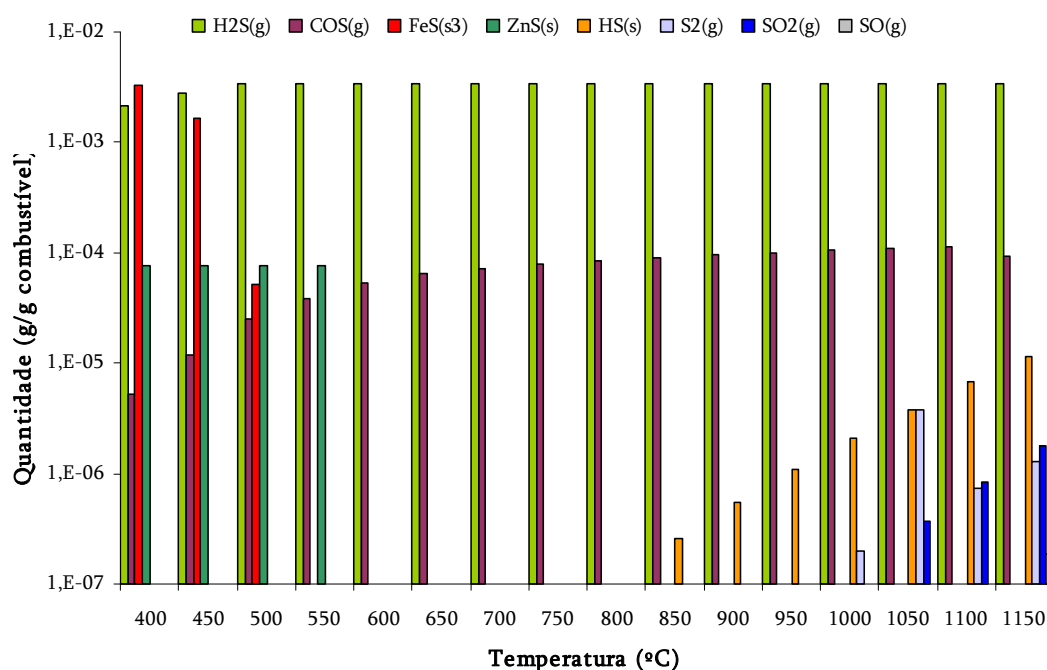


Figura D1: Simulação do efeito da variação da temperatura na formação de espécies de enxofre.

Na gama de temperaturas mais baixa, entre 400 e 550°C, verifica-se um aumento dos teores de H<sub>2</sub>S na corrente gasosa. Tal como apresentado por Kuramochi *et al.* (2005), também os resultados apresentados na Figura D1, parecem demonstrar que para baixas temperaturas a presença de espécies como FeS<sub>(s)</sub> e ZnS<sub>(s)</sub>, contribuem para o facto dos teores de H<sub>2</sub>S serem mais reduzidos em comparação com temperaturas mais elevadas, assim como aparentam demonstrar um aumento dos teores de H<sub>2</sub>S com o aumento da temperatura.

Para além do facto do H<sub>2</sub>S ser a espécie de enxofre gasosa dominante, à medida que a temperatura aumenta, as espécies de enxofre sólidas, referidas no parágrafo anterior dão lugar ao H<sub>2</sub>S e COS, embora este último esteja presente sempre em quantidades inferiores ao H<sub>2</sub>S.

No entanto o aumento de temperatura não se traduz num aumento, em toda a gama de temperaturas estudadas, de  $\text{H}_2\text{S}$  (embora por questões de escala este facto não seja evidente).

Embora se tenha verificado um aumento da quantidade de  $\text{H}_2\text{S}$  com o aumento da temperatura, este aumento apenas é valido até  $600^\circ\text{C}$ . Para temperaturas superiores, até  $1150^\circ\text{C}$ , registou-se um decréscimo de 1,5%, devido à formação de outras espécies gasosas de enxofre e devido ao aumento dos teores de COS.

A terceira espécie gasosa de enxofre mais importante é o HS, que começará a ser formado a  $850^\circ\text{C}$  (e cujos teores aumentam com o aumento da temperatura confirmando os resultados de Jazbec *et al.*, 2004), provavelmente em resultado da decomposição de  $\text{H}_2\text{S}$ . A  $1150^\circ\text{C}$  surge o SO, que poderá resultar da decomposição de COS, uma vez que a partir de  $1100^\circ\text{C}$  os teores desta espécie começam a diminuir.

Nas mesmas condições, foi estudado o efeito da temperatura nos teores de HCl, apresentando-se os resultados na Figura D2.

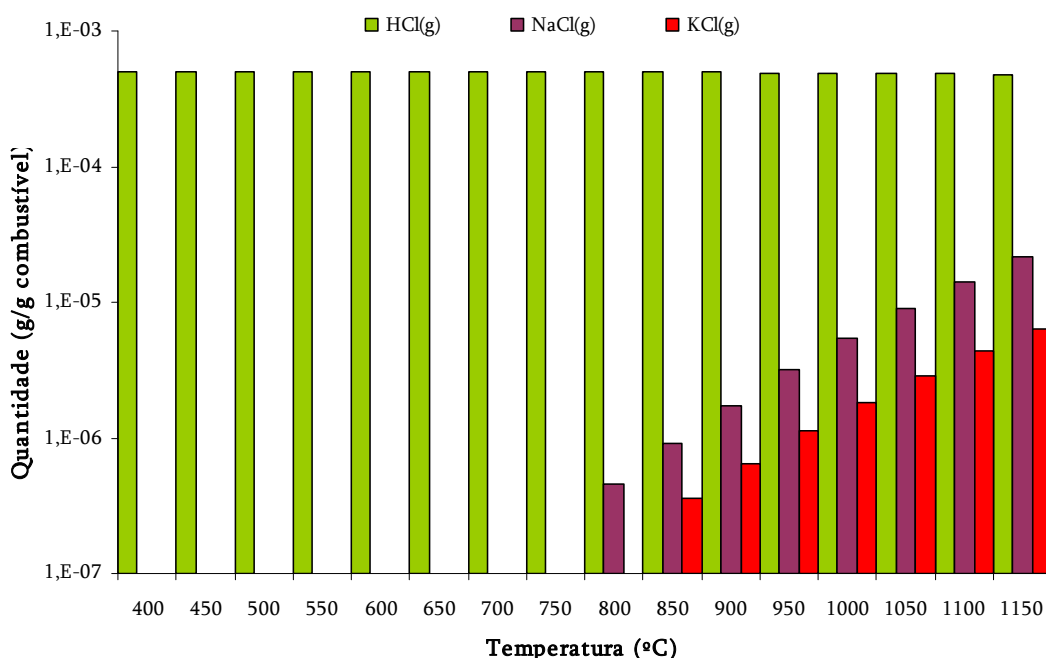


Figura D2: Simulação do efeito da variação da temperatura na formação de espécies de cloro.

Da análise da Figura D2, a primeira conclusão que parece poder ser tirada é que independentemente da temperatura o HCl é a espécie de cloro dominante no gás produzido. O

NaCl surge como a segunda espécie mais importante mas apenas começa a ser formada a cerca de 800°C, enquanto o KCl, surge a 850°C sendo a terceira espécie de cloro mais representativa.

Embora a concentração de HCl pareça constante em toda a gama de temperatura, verifica-se que esta afirmação apenas é válida até 700°C. Para temperaturas superiores e até 1150°C a concentração de HCl, decresceu cerca de 3,3%, em resultado, provavelmente, da formação de cloretos de sódio e potássio.

A possível justificação para o NaCl e KCl apenas surgirem na corrente gasosa a partir de 800°C, que está de acordo com autores como Aho (2001), Wei *et al.* (2002) e Kuramochi *et al* (2005), prende-se com o facto de a temperaturas inferiores, a maioria do potássio e sódio estar na fase sólida na forma de  $\text{KAlSi}_3\text{O}_{8(s)}$  e  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_{8(s)}$ , entre outras espécies semelhantes. Aliás, é referido por Aho (2001) e Kuramochi *et al* (2005) que o Al e Si desempenham um papel importante na formação de HCl, numa gama de temperaturas de 550 a 605°C, o que de alguma forma é concordante com os resultados obtidos que, embora não apresentados, revelam que os aluminosilicatos referidos anteriormente perdem importância a partir de 500°C.

Outro aspecto importante, prende-se com os valores máximos de HCl. A simulação demonstrou que os valores máximos de HCl foram obtidos no intervalo de temperatura até 700°C (embora não seja perceptível na Figura D2), o que parece estar de acordo com o descrito por Shao *et al.* (1994), que apontam para o facto dos valores mais elevados de HCl surgirem no intervalo entre 400 e 700°C.

### **Efeito da RE com vapor**

Para uma temperatura constante de 850°C, um caudal de vapor de 5 g/min e um caudal constante de combustível (CDR70CP30) de 6,3 g/min, foi feita variar a RE, num intervalo entre 0,05 e 1 apresentando-se na Figura D3 o efeito dessa variação na formação de espécies de enxofre.

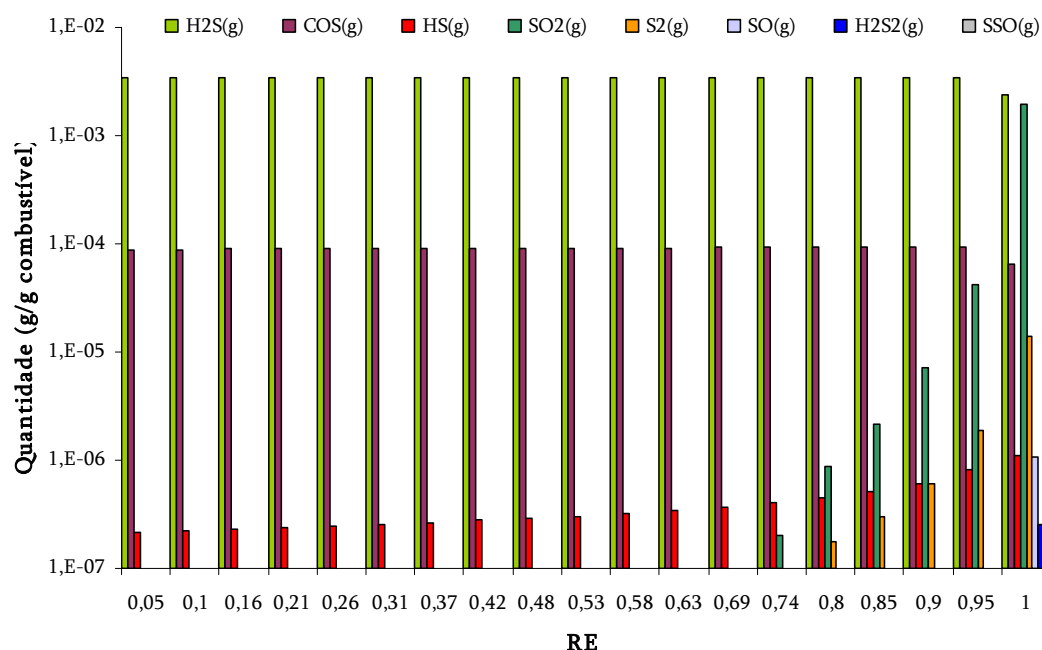


Figura D3: Simulação do efeito da RE (na presença de vapor) na formação de espécies de enxofre.

Para gamas de RE entre 0,05 e 0,95, a principal espécie de enxofre presente no gás é o  $\text{H}_2\text{S}$  e embora para a RE de 1 o mesmo se verifique, nestas condições o  $\text{SO}_2$  apresenta níveis bastante semelhantes ao  $\text{H}_2\text{S}$  (cerca de 17% inferior-para a RE igual a 1,05 não se verifica a presença de  $\text{H}_2\text{S}$ ). O COS apresenta exactamente o mesmo comportamento do  $\text{H}_2\text{S}$ .

Embora não seja perceptível na Figura D3, o aumento de oxigénio no sistema, conduziu em toda a gama estudada a um decréscimo de 30% dos teores de  $\text{H}_2\text{S}$ . Por outro lado, o aumento da RE até 0,95, conduziu a um aumento dos teores de COS de 5,5%, verificando-se um decréscimo de 30% quando a RE aumentou até 1,0. O  $\text{SO}_2$ , SO e mesmo o  $\text{S}_2$  começam a surgir na RE de 0,74.

Os resultados apresentados confirmam, portanto, os resultados obtidos por outros autores como Price *et al.* (1983) e Nichols *et al.* (1989) que verificaram um aumento dos teores de  $\text{SO}_2$  com o aumento da RE uma vez que este aumento implica um aumento dos teores de oxigénio, favorecendo-se assim a oxidação do enxofre.

Na Figura D4, e para as condições referidas anteriormente, são apresentados os resultados do efeito do aumento da RE, na presença de vapor, nos teores de HCl na corrente gasosa.

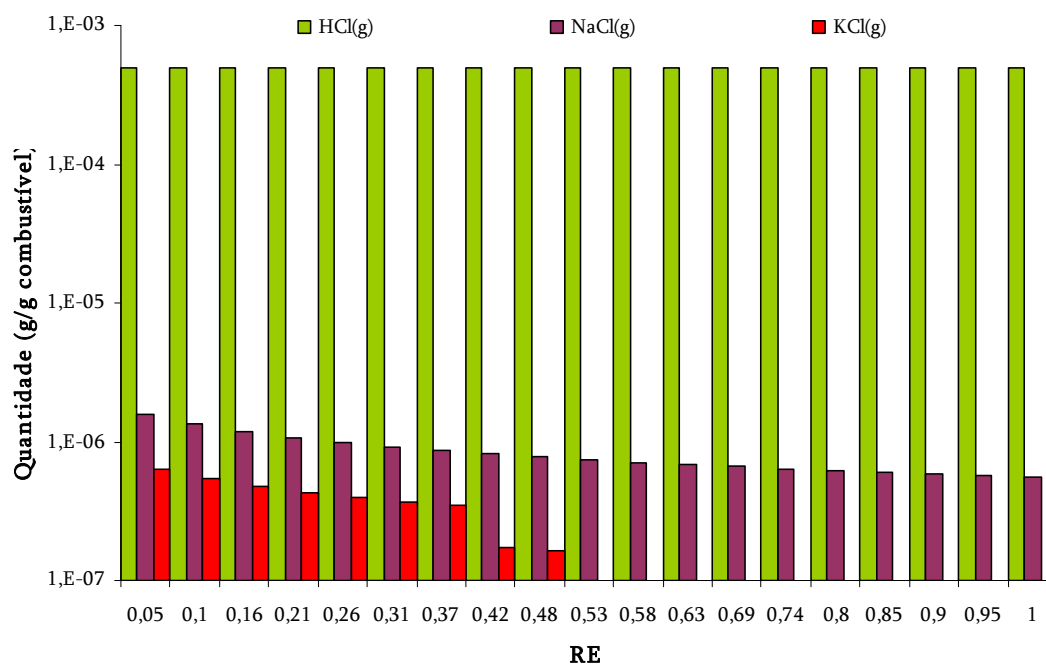


Figura D4: Simulação do efeito da RE (na presença de vapor) na formação de espécies de cloro.

O HCl parece surgir como a principal espécie de cloro na fase gasosa em toda a gama de RE estudada, o NaCl surge como a segunda espécie mais importante, embora os teores diminuam com o aumento da RE. O KCl, cujos níveis diminuem com o aumento da RE, deixa de estar presente na fase gasosa para  $RE > 0,48$ .

A variação da RE parece ter tido muito pouca influência nos teores de HCl uma vez que a flutuação dos teores desta espécie, em resultado do aumento da RE entre 0,05 e 1,0 foi de 0,17%. Comparativamente ao efeito da temperatura onde foi verificada uma oscilação de 3,4%, os resultados parecem indicar que o HCl é mais sensível às variações de temperatura do que da atmosfera do processo, corroborando os resultados de Li *et al.* (2005) e Takeda *et al.* (2005).

### Efeito do vapor com oxigénio

O efeito da variação da quantidade de vapor, mantendo uma RE de 0,2 (constante), para um caudal de uma mistura CDR70CP30 de 6,3 g/min a 850°C, na formação de espécies de enxofre é apresentado na Figura D5.



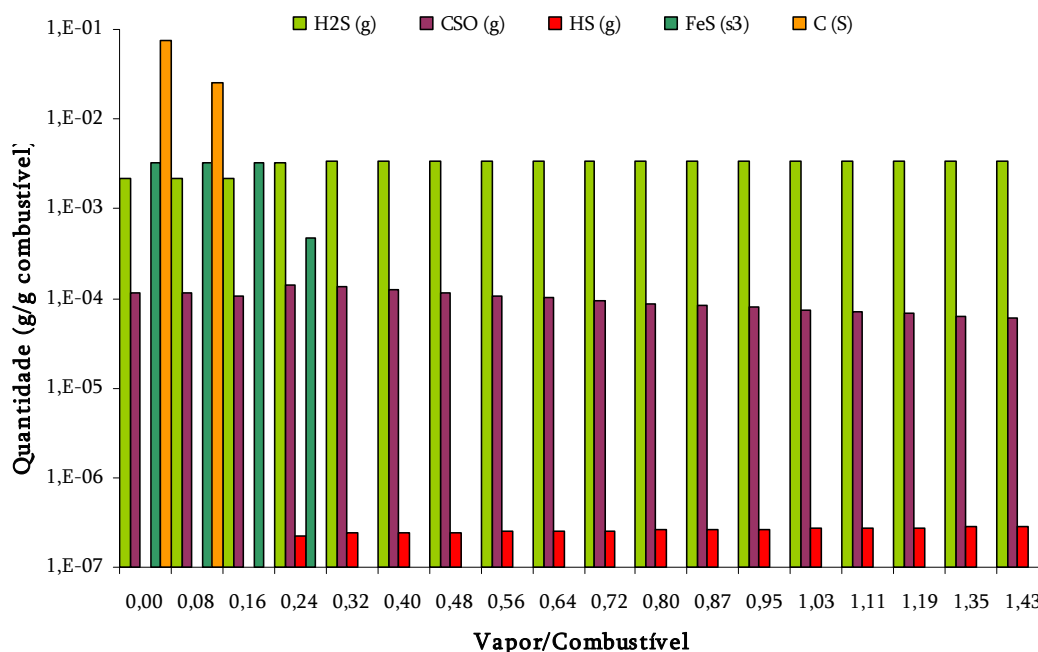


Figura D5: Simulação do efeito da variação da quantidade de vapor (na presença de oxigénio) na formação de espécies de enxofre.

A primeira observação prende-se com a presença de  $C_{(s)}$  no sistema para razões vapor/combustível baixas. Outro aspecto interessante prende-se com o facto de até razões de vapor/combustível de 0,24 se verificar a existência de  $FeS_{(s)}$ . Estes dois aspectos sugerem que o aumento da quantidade de vapor, na presença de oxigénio, poderá tornar a atmosfera mais reactiva.

De acordo com Price *et al.* (1983) e Nichols *et al.* (1989) o aumento de oxigénio deveria conduzir a um aumento de espécies oxidadas de enxofre e como tal seria expectável a existência de tais espécies em situações em que o caudal de vapor fosse reduzido, o que não parece ser o caso, tendo em consideração a Figura D5.

Os valores inferiores de  $H_2S$ , verificados até razões de 0,24, não estarão relacionados com a formação de espécies oxidadas mas antes com a reduzida reactividade do meio.

O aumento da quantidade de vapor conduziu a um aumento de 60,1% (em toda a gama estudada) dos teores de  $H_2S$ , em especial no intervalo de razão vapor/combustível de 0,0 até 0,32, devido, provavelmente à maior disponibilidade de radicais H, verificando-se que para razões superiores o aumento foi menos significativo. Estas observações contrariam, de alguma

forma, as indicações fornecidas por Crnomarkovic *et al.* (2007), que sugerem um decréscimo dos teores de  $\text{H}_2\text{S}$  com o aumento de vapor.

O  $\text{H}_2\text{S}$  é, a partir da razão 0,32, a principal espécie de enxofre e o COS a segunda, muito embora os teores desta última espécie apresentem dois comportamentos distintos. Para razões entre 0,0 e 0,24, verificou-se um aumento de 25%, observando-se, para razões superiores um decréscimo de 57,9%.

O aumento dos teores de  $\text{H}_2\text{S}$  e o decréscimo dos de COS deverão estar relacionados. O aumento de vapor traduzir-se-à num aumento de radicais H (já referido) que se ligarão ao enxofre formando  $\text{H}_2\text{S}$ , reduzindo, portando, a quantidade de COS.

Na Figura D6, apresenta-se o efeito do aumento da quantidade de vapor, identificado como razão vapor/combustível, nos teores de espécies de cloro, nas condições descritas anteriormente.

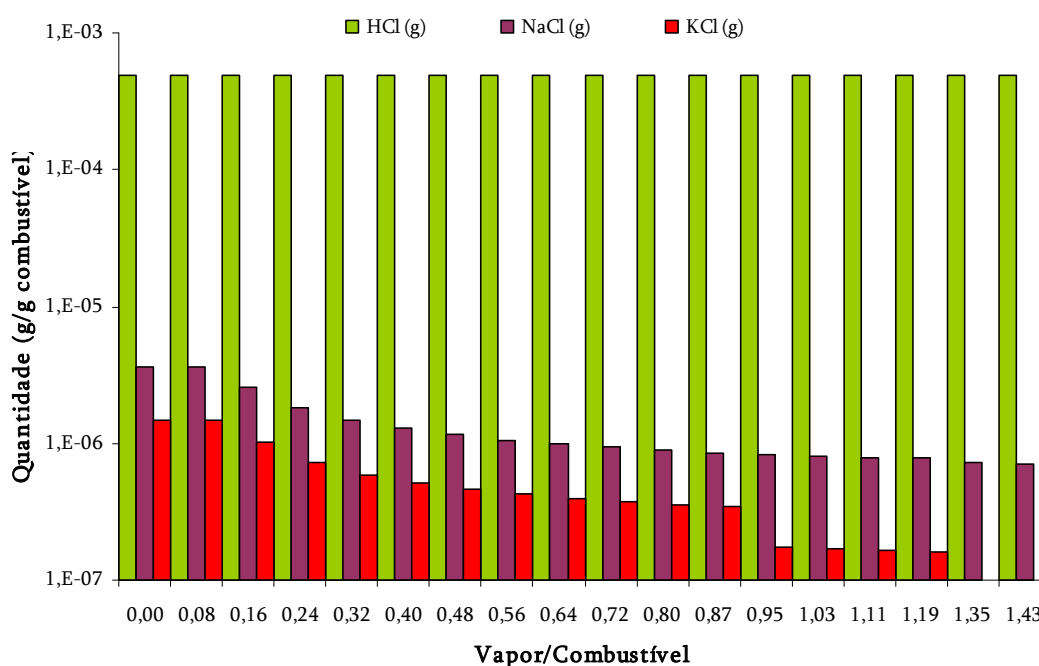


Figura D6: Simulação do efeito da variação da quantidade de vapor (na presença de oxigénio) na formação de espécies de cloro.

O aumento da quantidade vapor não parece ter tido influência na formação/teor de HCl, uma vez que na gama estudada se verificou um aumento, negligenciável, de 0,52%, o que de

alguma forma corrobora o facto, anteriormente referido, do HCl não parecer ser sensível à atmosfera do processo.

No que diz respeito ao NaCl e KCl, a segunda e terceira espécie de cloro com mais significado na mistura gasosa, respectivamente, verificou-se um decréscimo dos seus teores com o aumento da quantidade de vapor. Uma vez que as concentrações destas espécies são muito inferiores à de HCl, o seu decréscimo poderá não ter tido um reflexo significativo nos teores de HCl.

A relação entre o decréscimo dos teores de NaCl e KCl com a presença de vapor e o HCl, poderá ser expresso pela reacção 2.57 em que o KCl ao reagir com H<sub>2</sub>O origina HCl e KOH, ou de uma forma genérica pela reacção 2.53.

### Efeito da RE sem vapor

Na Figura D7, apresentam-se os resultados relativos ao efeito da RE, na ausência de vapor, na formação de espécies de enxofre para a mistura CDR70CDP30 (6,3 g/min) para uma temperatura de 850°C.

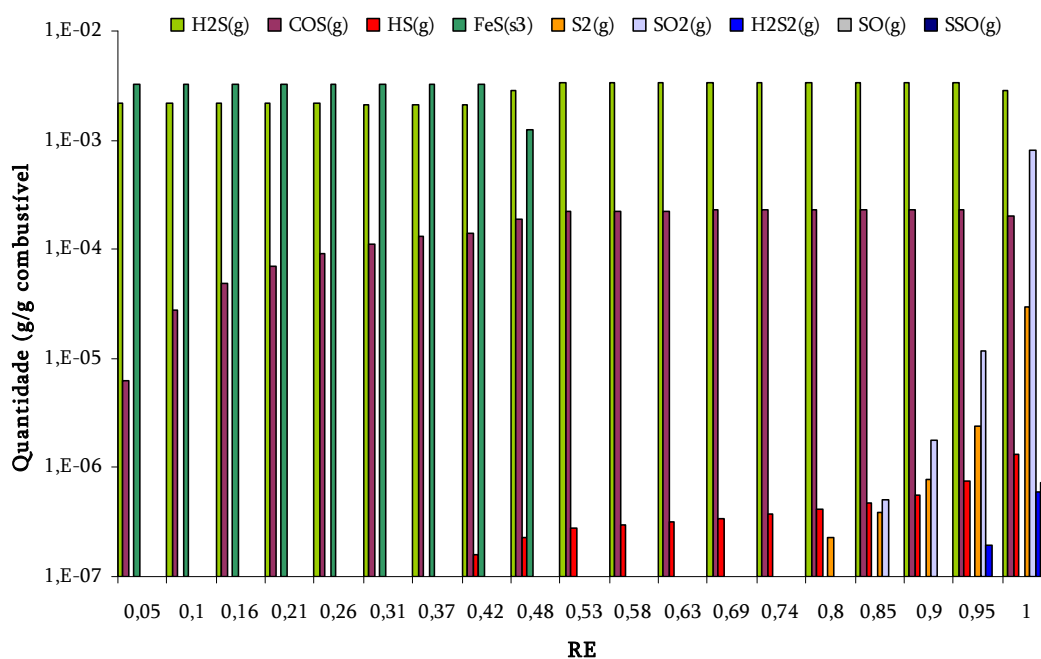


Figura D7: Simulação do efeito da RE (na ausência de vapor) na formação de espécies de enxofre.

O primeiro aspecto importante a retirar da Figura D7, prende-se com o facto do aumento da RE, não conduzir a um decréscimo de  $\text{FeS}_{(s)}$  até à RE de 0,42, tendo-se verificado um decréscimo de 61,5% dos teores desta espécie com o aumento de RE de 0,42 para 0,48 e para  $\text{RE} > 0,48$ , a concentração da mesma deixou de ser relevante.

Ao contrário do que poderia ser esperado, tendo por base a pesquisa bibliográfica realizada os resultados não demonstram um decréscimo acentuado na concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ . Aliás os resultados apresentados na Figura D7, parecem numa primeira análise demonstrar o oposto, embora, como se verá adiante, o cenário não seja exactamente esse.

O aumento da RE, na ausência de vapor, conduziu a diversos comportamentos distintos relativamente ao  $\text{H}_2\text{S}$ . O aumento da RE entre 0,05 e 0,42 conduziu a um decréscimo nos teores de  $\text{H}_2\text{S}$  de 3,4%. Para RE entre 0,42 até 0,58 verificou-se um aumento de 57% e de 0,58 até 1 verificou-se um decréscimo de 13,4% (mais acentuado com o aumento da RE entre 0,95 e 1).

Os comportamentos verificados para os teores de  $\text{H}_2\text{S}$  estarão directamente relacionados com o consumo de  $\text{FeS}_{(s)}$  e com aumento de COS até à RE de 0,48, conduzindo a um aumento de  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ , enquanto o decréscimo verificado nos teores de  $\text{H}_2\text{S}$  para RE superiores será devido ao aparecimento de outras espécies de enxofre.

O comportamento verificado, é portanto diferente daquele verificado para o cenário em que se aumentou a RE mantendo constante o caudal de vapor, que como referido anteriormente, conduziu a um decréscimo dos teores de  $\text{H}_2\text{S}$ , em toda a gama estudada. Comparativamente, seria expectável que o aumento da RE na presença de vapor conduzisse a um decréscimo menos acentuado dos teores de  $\text{H}_2\text{S}$  relativamente à situação em que não fosse utilizado vapor, uma vez que a presença de vapor de água poderia fornecer radicais H livres que poderiam reagir com o enxofre, o que parece não se ter verificado.

De acordo com Li *et al.*, 1994, a emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  pode ser reduzida na presença de hidrogénio, uma vez que, por um lado, o hidrogénio pode não estar envolvido directamente na formação de  $\text{H}_2\text{S}$  e por outro a sua presença pode retardar a gasificação do carbono e a reacção *water gas shift* ser deslocada no sentido dos reagentes.

Outro aspecto importante prende-se com o COS que para RE superiores a 0,53, passou a ser a segunda espécie de enxofre dominante.

A partir da RE de 0,42 começa-se a formar HS, cujos teores aumentam até se atingir uma RE de 1,0. O SO<sub>2</sub> começa a ser formado quando se atinge a RE de 0,85 verificando-se que a sua concentração aumenta significativamente até à RE de 1,0.

Comparativamente ao cenário com vapor verifica-se que na sua ausência, o aumento da RE leva a um aumento de COS muito mais acentuado, o comportamento do H<sub>2</sub>S pode ser dividido numa tendência crescente, seguida de uma decrescente, o HS surge apenas para RE superiores e o SO<sub>2</sub> atinge valores máximos superiores (comparativamente ao cenário onde foi considerada a utilização de vapor).

Na Figura D8 e para as condições descritas anteriormente, o efeito da RE nas espécies de cloro é apresentado.

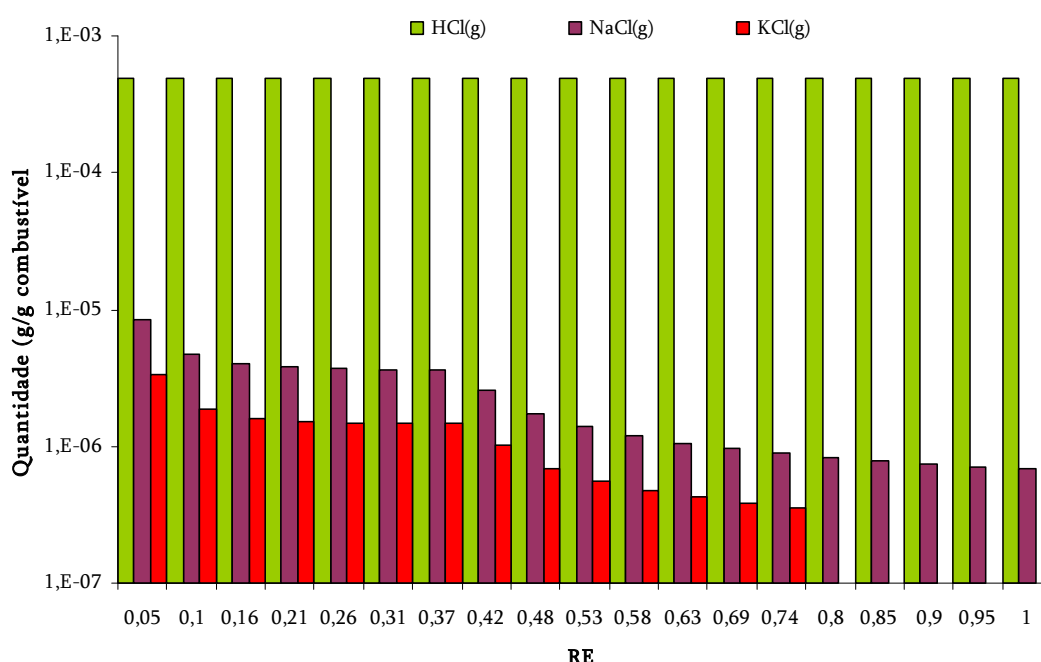


Figura D8: Simulação do efeito da RE (na ausência de vapor) na formação de espécies de cloro.

Novamente o HCl parece surgir como a principal espécie gasosa de cloro, seguida do NaCl e do KCl. O comportamento verificado para estas espécies é em tudo semelhante ao verificado aquando da variação da RE na presença de vapor.

O NaCl diminui em toda a gama estudada cerca de 91% e o KCl diminui 89% até à RE de 0,74 “desaparecendo” para RE superiores. Embora o fenómeno seja semelhante ao cenário em que se considerou a utilização de vapor, verifica-se que na sua ausência, o KCl está presente até RE superiores (0,74 em oposição à RE de 0,48).

Relativamente ao HCl verifica-se que o aumento da RE até 0,48 conduziu a um aumento de cerca de 1,14% e que o aumento da RE até 1,0 conduziu a um aumento apenas de 0,17%. Em termos comparativos, embora se tenha verificado uma maior variação dos teores de HCl com o aumento da RE na ausência de vapor, poder-se-à salientar que esta espécie foi pouco sensível ao aumento da RE.

### Efeito do vapor sem oxigénio

Na Figura D9 apresenta-se o efeito da razão vapor/combustível, na ausência de oxigénio, para uma mistura CDR70CP30 (6,3 g/min), a 850°C na formação de espécies de enxofre.

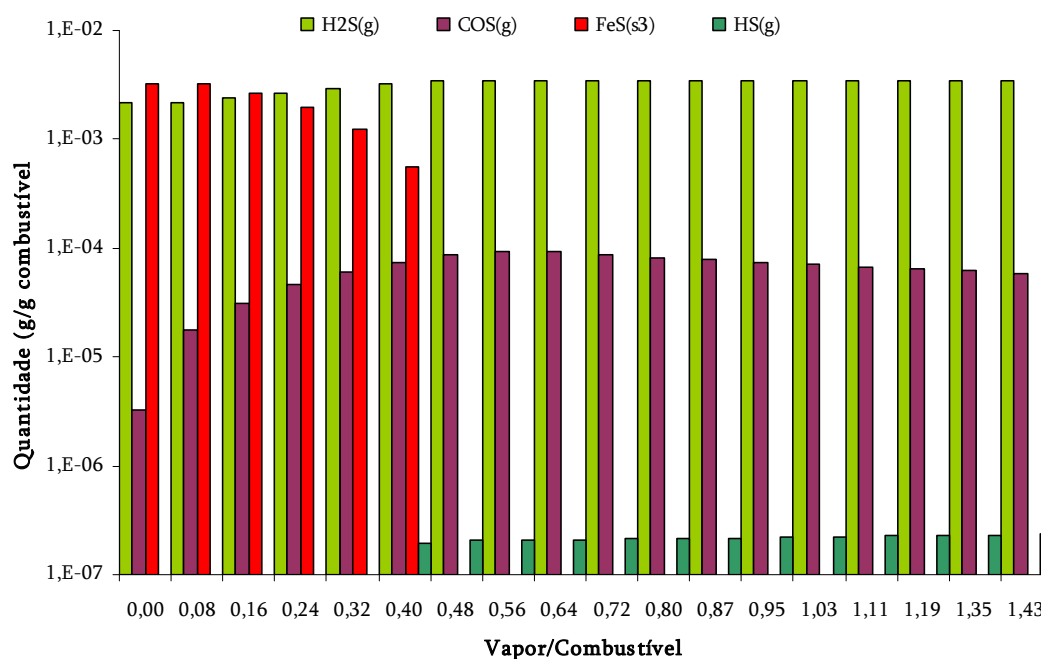


Figura D9: Simulação do efeito da variação da quantidade de vapor (na ausência de O<sub>2</sub>) na formação de espécies de enxofre.

Tal como na situação em que foi estudado o efeito do vapor na presença de oxigénio, verifica-se, para as razões de vapor/combustível mais baixas a presença de espécies de

enxofre na fase sólida, nomeadamente  $\text{FeS}_{(s)}$ , que é a espécie dominante de enxofre até à razão 0,16, muito embora esteja presente até à razão 0,40.

O aumento de vapor, na gama estudada resultou num aumento de  $\text{H}_2\text{S}$  de cerca 55,6%, cerca de 4% inferior ao verificado no cenário em que a razão vapor/combustível foi variada na presença de oxigénio.

A segunda espécie gasosa de enxofre, mais significativa, é o COS que apresenta dois comportamentos distintos. Até uma razão de 0,6 verificou-se um aumento da concentração desta espécie em cerca de 28% enquanto para valores entre 0,6 e 1,43, se registou um decréscimo de cerca de 37%.

Ao contrário do verificado no efeito do vapor na presença de oxigénio, na ausência de oxigénio verificou-se a formação de HS a partir de razões de vapor/combustível superiores a 0,40, tendo-se registado um aumento dos teores desta espécie de 21,9% até se ter atingido a razão de 1,43.

Na Figura D10, apresenta-se o efeito do aumento da quantidade de vapor na formação de espécies de cloro, na ausência de vapor, nas condições descritas anteriormente.

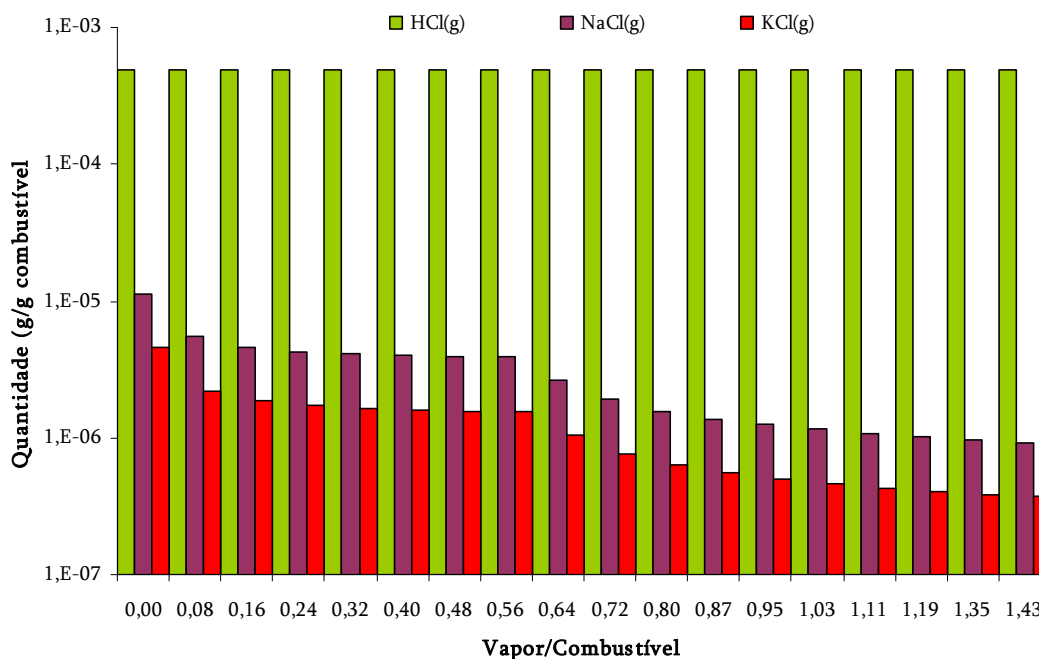


Figura D10: Simulação do efeito da variação da quantidade de vapor (na ausência de  $O_2$ ) na formação de espécies de cloro.

Em toda a gama estudada o aumento da quantidade de vapor conduziu a um aumento negligenciável (0,17%) nos teores de HCl no gás, comparável, por exemplo à variação verificada com o aumento da RE na presença de vapor, ou seja os teores de HCl, não aprecem de facto ser afectados pela atmosfera do processo.

Tal como nas outras situações em que se aumentou a quantidade de agentes de gasificação (oxigénio ou vapor) a quantidade de KCl diminuiu, contudo comparativamente com a situação em que se fez variar o vapor na presença de oxigénio, o KCl no presente cenário (ausência de oxigénio) é contabilizável mesmo quando se utiliza a razão vapor/combustível de 1,43, enquanto no cenário em que se considerou a presença de oxigénio, o cloreto de potássio, deixou de ser contabilizável para razões de 1,19, sugerindo que o oxigénio poderá ter um papel importante na reacção do potássio evitando a formação de KCl.

Também neste cenário o HCl é a espécie dominante de cloro na corrente gasosa, seguida do NaCl, cujos teores diminuem cerca de 91% com o aumento da quantidade de vapor e o KCl surge como a terceira espécie mais importante.



## Anexo E: Diagramas de fase-Base de dados do FactSage

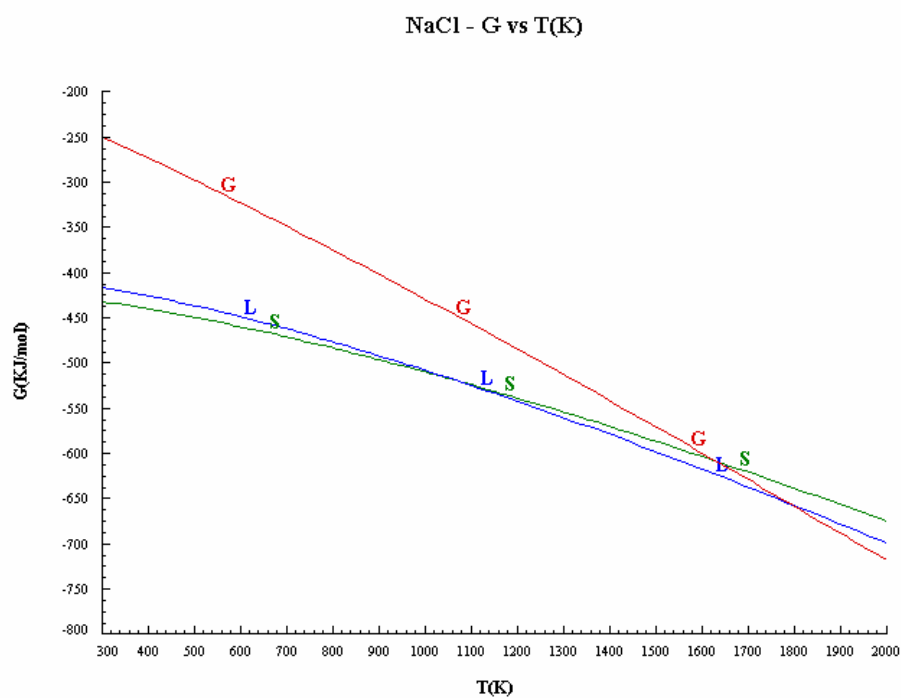


Figura E1: Diagrama de fase do NaCl.

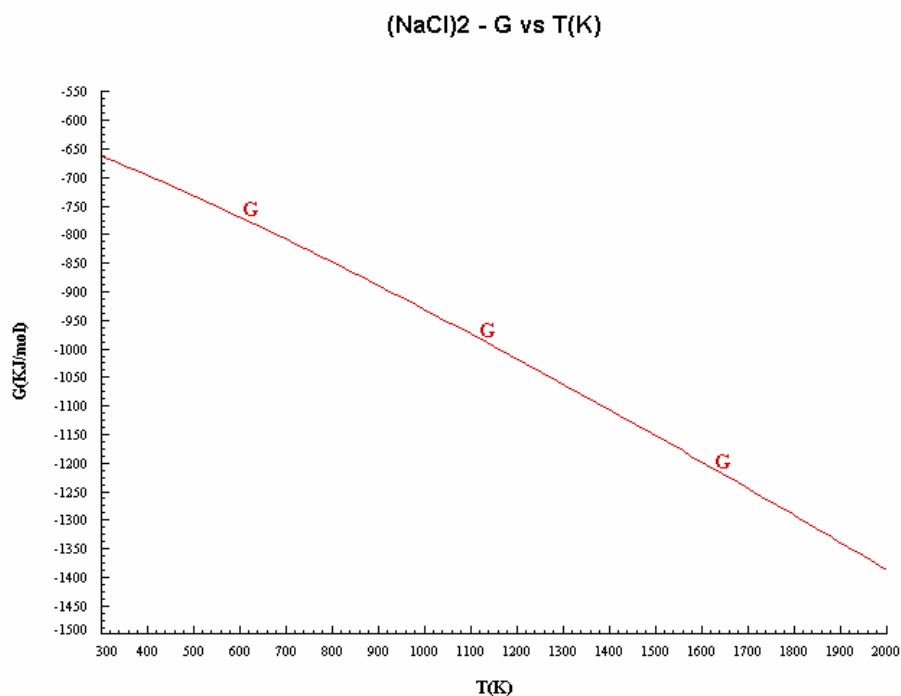
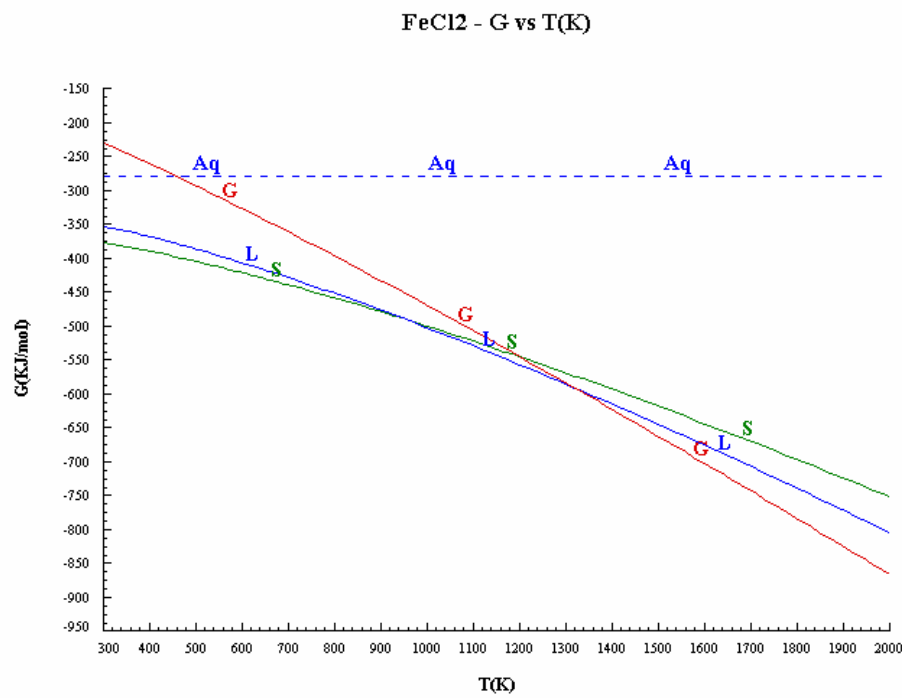
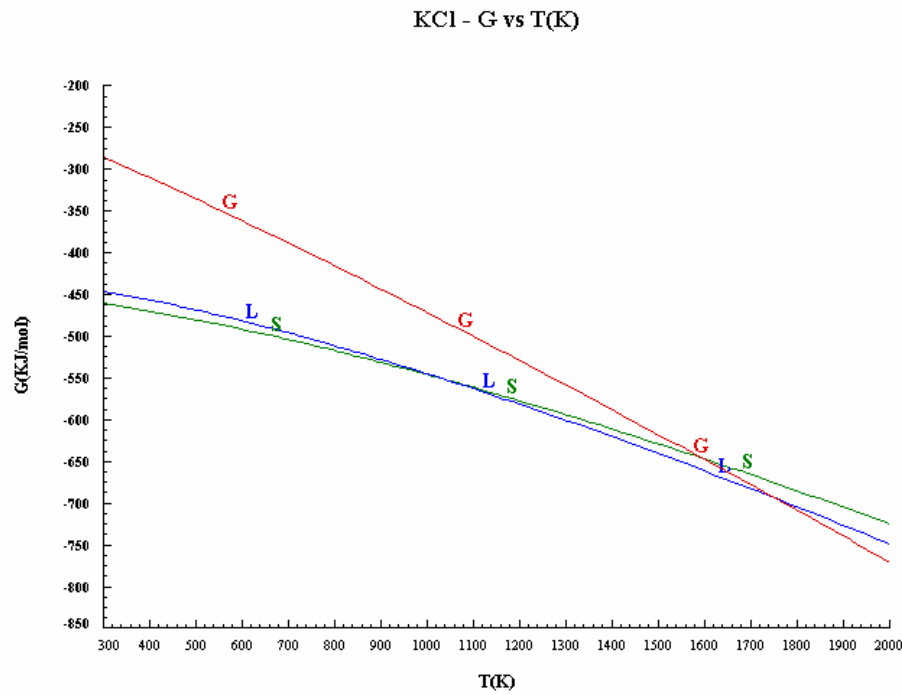


Figura E2: Diagrama de fase do (NaCl)<sub>2</sub>.



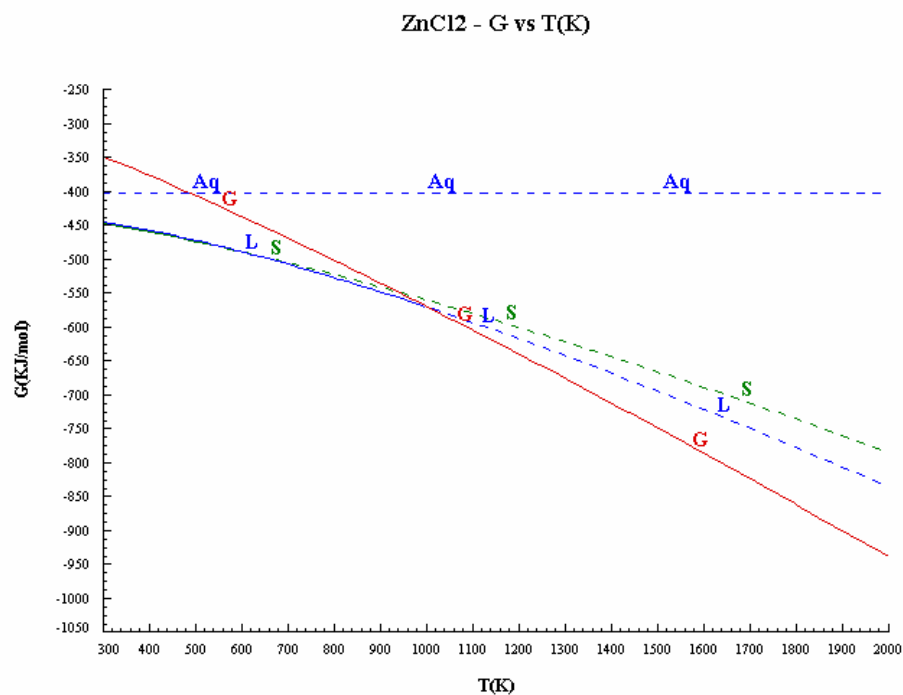
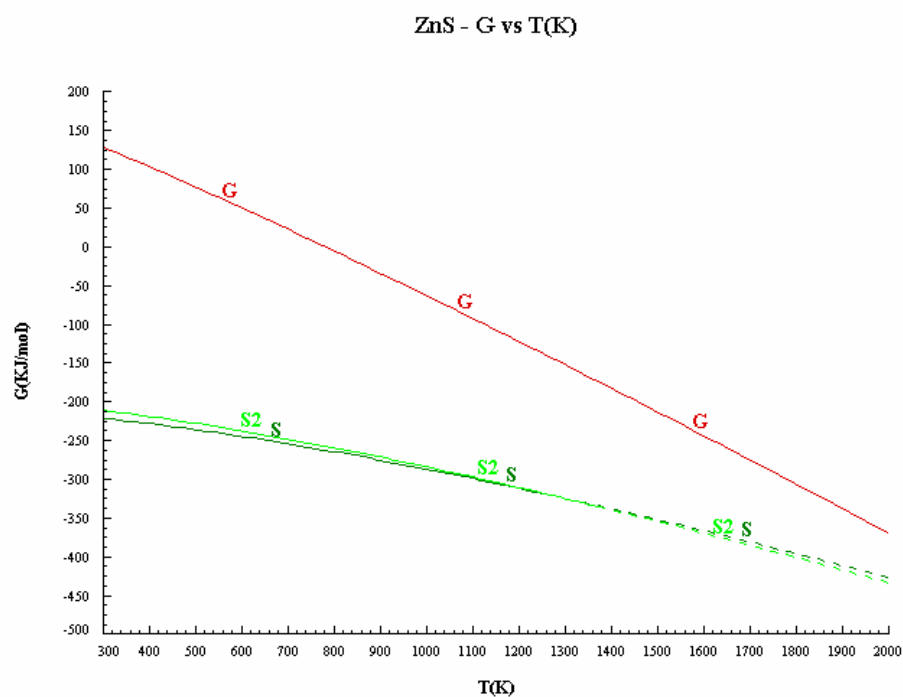
Figura E5: Diagrama de fase do ZnCl<sub>2</sub>.

Figura E6: Diagrama de fase do ZnS.

## Anexo F: Quadros termodinâmicos

Quadro F1: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre CaO e H<sub>2</sub>S, [Módulo de Reacção do FactSage].

CaO+H <sub>2</sub> S=CaS+H <sub>2</sub> O						
T (°C)	ΔH (J)	ΔG (J)	ΔVol (L)	ΔS (J/K)	ΔCp (J/K)	Keq
-----	CaO <sub>(s)</sub>	H <sub>2</sub> S <sub>(g)</sub>	CaS <sub>(s)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-----	T
700	-60373,7	-61591,4	1,21E-02	1,251	-3,874	2,02E+03
710	-60412,6	-61603,7	1,21E-02	1,212	-3,893	1,87E+03
720	-60451,6	-61615,6	1,21E-02	1,172	-3,911	1,74E+03
730	-60490,8	-61627,2	1,21E-02	1,133	-3,926	1,62E+03
740	-60530,1	-61638,3	1,21E-02	1,094	-3,937	1,51E+03
750	-60569,5	-61649	1,21E-02	1,055	-3,947	1,40E+03
760	-60609	-61659,4	1,21E-02	1,017	-3,954	1,31E+03
770	-60648,6	-61669,4	1,21E-02	0,979	-3,96	1,22E+03
780	-60688,2	-61679	1,21E-02	0,941	-3,965	1,15E+03
790	-60727,9	-61688,2	1,21E-02	0,903	-3,967	1,07E+03
800	-60767,6	-61697	1,21E-02	0,866	-3,968	1,01E+03
810	-60807,2	-61705,5	1,21E-02	0,829	-3,967	9,45E+02
820	-60846,9	-61713,6	1,21E-02	0,793	-3,964	8,89E+02
830	-60886,5	-61721,4	1,21E-02	0,757	-3,962	8,36E+02
840	-60926,1	-61728,8	1,21E-02	0,721	-3,962	7,88E+02
850	-60965,8	-61735,8	1,21E-02	0,686	-3,961	7,43E+02
860	-61005,4	-61742,5	1,21E-02	0,65	-3,958	7,02E+02
870	-61044,9	-61748,8	1,21E-02	0,616	-3,954	6,63E+02
880	-61084,4	-61754,8	1,21E-02	0,581	-3,948	6,27E+02
890	-61123,9	-61760,4	1,21E-02	0,547	-3,941	5,94E+02
900	-61163,2	-61765,7	1,21E-02	0,514	-3,932	5,62E+02

Quadro F2: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , [Módulo de Reacção do FactSage].

$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{CaS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$						
T (°C)	$\Delta H$ (J)	$\Delta G$ (J)	$\Delta \text{Vol}$ (L)	$\Delta S$ (J/K)	$\Delta C_p$ (J/K)	Keq
-----	$\text{CaCO}_3(\text{s}_2)$	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	$\text{CaS}(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	-----
700	109326,8	-37691,5	7,98E+01	151,075	-19,635	1,05E+02
710	109129,8	-39201,3	8,07E+01	150,873	-19,762	1,21E+02
720	108931,5	-40709	8,15E+01	150,673	-19,889	1,38E+02
730	108732	-42214,7	8,23E+01	150,473	-20,014	1,58E+02
740	108531,2	-43718,5	8,31E+01	150,274	-20,136	1,79E+02
750	108329,3	-45220,2	8,39E+01	150,075	-20,259	2,04E+02
760	108126,1	-46720	8,48E+01	149,878	-20,38	2,30E+02
770	107921,7	-48217,8	8,56E+01	149,681	-20,502	2,60E+02
780	107716,1	-49713,6	8,64E+01	149,485	-20,622	2,92E+02
790	107509,2	-51207,4	8,72E+01	149,289	-20,743	3,28E+02
800	107301,2	-52699,4	8,81E+01	149,094	-20,862	3,67E+02
810	107092	-54189,3	8,89E+01	148,9	-20,982	4,10E+02
820	106881,6	-55677,4	8,97E+01	148,707	-21,1	4,58E+02
830	106670	-57163,5	9,05E+01	148,514	-21,221	5,09E+02
840	106457,1	-58647,7	9,13E+01	148,322	-21,345	5,65E+02
850	106243,1	-60129,9	9,22E+01	148,131	-21,469	6,26E+02
860	106027,8	-61610,3	9,30E+01	147,94	-21,592	6,92E+02
870	105811,2	-63088,7	9,38E+01	147,75	-21,715	7,63E+02
880	105593,5	-64565,3	9,46E+01	147,56	-21,838	8,41E+02
890	105374,5	-66039,9	9,54E+01	147,371	-21,96	9,24E+02
900	105154,2	-67512,7	9,63E+01	147,182	-22,083	1,01E+03

Quadro F3: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre ZnO e H<sub>2</sub>S, [Módulo de Reacção do FactSage].

ZnO+H <sub>2</sub> S=ZnS+H <sub>2</sub> O						
T (°C)	ΔH (J)	ΔG (J)	ΔVol (L)	ΔS (J/K)	ΔCp (J/K)	Keq
-----	ZnO <sub>(s)</sub>	H <sub>2</sub> S <sub>(g)</sub>	ZnS <sub>(sl)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-----	T
700	-75939,4	-73980,7	9,24E-03	-2,013	-2,405	9,35E+03
710	-75963,7	-73960,4	9,24E-03	-2,038	-2,454	8,50E+03
720	-75988,5	-73939,9	9,24E-03	-2,063	-2,503	7,74E+03
730	-76013,7	-73919,2	9,24E-03	-2,088	-2,548	7,06E+03
740	-76039,4	-73898,2	9,24E-03	-2,113	-2,591	6,45E+03
750	-76065,5	-73876,9	9,24E-03	-2,139	-2,631	5,91E+03
760	-76092	-73855,4	9,24E-03	-2,165	-2,671	5,42E+03
770	-76118,9	-73833,6	9,24E-03	-2,191	-2,709	4,98E+03
780	-76146,2	-73811,6	9,24E-03	-2,217	-2,745	4,58E+03
790	-76173,8	-73789,3	9,24E-03	-2,243	-2,779	4,22E+03
800	-76201,8	-73766,7	9,24E-03	-2,269	-2,812	3,89E+03
810	-76230,1	-73743,9	9,24E-03	-2,295	-2,844	3,60E+03
820	-76258,7	-73720,8	9,24E-03	-2,322	-2,874	3,33E+03
830	-76287,6	-73697,5	9,24E-03	-2,348	-2,904	3,09E+03
840	-76316,8	-73673,9	9,24E-03	-2,374	-2,938	2,86E+03
850	-76346,3	-73650	9,24E-03	-2,401	-2,969	2,66E+03
860	-76376,1	-73625,8	9,24E-03	-2,427	-3	2,48E+03
870	-76406,3	-73601,4	9,24E-03	-2,454	-3,028	2,31E+03
880	-76436,7	-73576,8	9,24E-03	-2,48	-3,056	2,15E+03
890	-76467,4	-73551,8	9,24E-03	-2,507	-3,082	2,01E+03
900	-76498,3	-73526,6	9,24E-03	-2,533	-3,106	1,88E+03

Quadro F4: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre  $\text{ZnCO}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , [Módulo de Reacção do FactSage].

$\text{ZnCO}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$						
T (°C)	$\Delta H$ (J)	$\Delta G$ (J)	$\Delta \text{Vol}$ (L)	$\Delta S$ (J/K)	$\Delta C_p$ (J/K)	Keq
-----	$\text{ZnCO}_{3(s)}$	$\text{H}_2\text{S}_{(g)}$	$\text{ZnS}_{(sl)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	-----
700	-13095,2	-171531	7,99E+01	162,807	-4,593	1,61E+09
710	-13140,4	-173159	8,07E+01	162,761	-4,432	1,58E+09
720	-13183,9	-174787	8,15E+01	162,717	-4,273	1,56E+09
730	-13225,8	-176413	8,23E+01	162,675	-4,113	1,53E+09
740	-13266,1	-178040	8,31E+01	162,635	-3,951	1,51E+09
750	-13304,9	-179666	8,40E+01	162,597	-3,791	1,49E+09
760	-13342	-181292	8,48E+01	162,561	-3,631	1,46E+09
770	-13377,5	-182917	8,56E+01	162,527	-3,472	1,44E+09
780	-13411,4	-184543	8,64E+01	162,494	-3,314	1,42E+09
790	-13443,8	-186167	8,72E+01	162,464	-3,156	1,40E+09
800	-13474,5	-187792	8,81E+01	162,435	-2,998	1,38E+09
810	-13503,7	-189416	8,89E+01	162,408	-2,841	1,36E+09
820	-13531,4	-191040	8,97E+01	162,383	-2,684	1,34E+09
830	-13557,4	-192664	9,05E+01	162,359	-2,53	1,33E+09
840	-13582	-194287	9,13E+01	162,337	-2,38	1,31E+09
850	-13605	-195910	9,22E+01	162,316	-2,231	1,29E+09
860	-13626,6	-197533	9,30E+01	162,297	-2,082	1,27E+09
870	-13646,7	-199156	9,38E+01	162,279	-1,933	1,26E+09
880	-13665,3	-200779	9,46E+01	162,263	-1,785	1,24E+09
890	-13682,4	-202402	9,54E+01	162,248	-1,636	1,23E+09
900	-13698	-204024	9,63E+01	162,235	-1,489	1,21E+09

Quadro F5: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre  $K_2CO_3$  e  $H_2S$ , [Módulo de Reacção do FactSage].

$K_2CO_3 + H_2S = K_2S + H_2O + CO_2$						
T (°C)	$\Delta H$ (J)	$\Delta G$ (J)	$\Delta V$ (L)	$\Delta S$ (J/K)	$\Delta C_p$ (J/K)	Keq
-----	$K_2CO_3(s)$	$H_2S(g)$	$K_2S(s)$	$H_2O(g)$	$CO_2(g)$	-----
700	143979,1	13945,2	7,99E+01	133,622	2,788	1,78E-01
710	144034	12608,7	8,07E+01	133,678	8,241	2,14E-01
720	144144,8	11271,4	8,15E+01	133,79	13,96	2,55E-01
730	144314	9932,8	8,23E+01	133,959	19,937	3,04E-01
740	144544,3	8592,1	8,31E+01	134,188	26,162	3,61E-01
750	144838,1	7248,8	8,40E+01	134,476	32,624	4,27E-01
760	145197,6	5902,3	8,48E+01	134,826	39,313	5,03E-01
770	145625,1	4552,1	8,56E+01	135,237	46,22	5,92E-01
780	146112,2	3197,4	8,64E+01	135,702	46,714	6,94E-01
790	146513	1838,4	8,72E+01	136,081	33,634	8,12E-01
800	146788,6	476,2	8,81E+01	136,339	21,675	9,48E-01
810	146950,1	-888,1	8,89E+01	136,489	10,796	1,10E+00
820	147008	-2253,3	8,97E+01	136,542	0,957	1,28E+00
830	146976,4	-3618,6	9,05E+01	136,514	-5,472	1,48E+00
840	146917,4	-4983,5	9,13E+01	136,46	-6,332	1,71E+00
850	146849,8	-6347,8	9,22E+01	136,4	-7,193	1,97E+00
860	146773,5	-7711,5	9,30E+01	136,332	-8,057	2,27E+00
870	146688,6	-9074,4	9,38E+01	136,258	-8,922	2,60E+00
880	146595,1	-10436,6	9,46E+01	136,176	-9,789	2,97E+00
890	146492,8	-11797,9	9,55E+01	136,088	-10,658	3,39E+00
900	146381,9	-13158,3	9,63E+01	135,993	-11,53	3,85E+00



Quadro F6: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre FeO e H<sub>2</sub>S, [Módulo de Reacção do FactSage].

FeO+H <sub>2</sub> S=FeS+H <sub>2</sub> O						
T (°C)	DeltaH (J)	DeltaG (J)	DeltaVol (L)	DeltaS (J/K)	DeltaCp (J/K)	Keq
-----	FeO <sub>(s)</sub>	H <sub>2</sub> S <sub>(g)</sub>	FeS <sub>(s3)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-----	T
700	-48034,8	-47776,6	6,30E-03	-0,265	-2,965	3,67E+02
710	-48064,7	-47773,8	6,30E-03	-0,296	-3,011	3,45E+02
720	-48095	-47770,7	6,30E-03	-0,327	-3,048	3,25E+02
730	-48125,6	-47767,3	6,30E-03	-0,357	-3,075	3,07E+02
740	-48156,4	-47763,6	6,30E-03	-0,388	-3,091	2,90E+02
750	-48187,4	-47759,5	6,30E-03	-0,418	-3,097	2,74E+02
760	-48218,3	-47755,2	6,30E-03	-0,448	-3,093	2,60E+02
770	-48249,2	-47750,6	6,30E-03	-0,478	-3,08	2,46E+02
780	-48279,9	-47745,6	6,30E-03	-0,507	-3,058	2,33E+02
790	-48310,3	-47740,4	6,30E-03	-0,536	-3,026	2,22E+02
800	-48340,4	-47734,9	6,30E-03	-0,564	-2,984	2,11E+02
810	-48370	-47729,1	6,30E-03	-0,592	-2,932	2,00E+02
820	-48399	-47723,1	6,30E-03	-0,618	-2,871	1,91E+02
830	-48427,4	-47716,8	6,30E-03	-0,644	-2,802	1,82E+02
840	-48455	-47710,2	6,30E-03	-0,669	-2,727	1,73E+02
850	-48481,9	-47703,4	6,30E-03	-0,693	-2,643	1,65E+02
860	-48507,9	-47696,3	6,30E-03	-0,716	-2,549	1,58E+02
870	-48532,8	-47689,1	6,30E-03	-0,738	-2,446	1,51E+02
880	-48556,7	-47681,6	6,30E-03	-0,759	-2,333	1,44E+02
890	-48579,5	-47673,9	6,30E-03	-0,779	-2,21	1,38E+02
900	-48600,9	-47666	6,30E-03	-0,797	-2,077	1,33E+02

Quadro F7: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , [Módulo de Reacção do FactSage].

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 = 2\text{FeS} + 3\text{H}_2\text{O}$						
T (°C)	$\Delta H$ (J)	$\Delta G$ (J)	$\Delta \text{Vol}$ (L)	$\Delta S$ (J/K)	$\Delta C_p$ (J/K)	Keq
-----	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(s1)}$	$\text{H}_2\text{S}_{(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{FeS}_{(s3)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-----
700	-62020,3	-123173	6,83E-03	62,84	-35,221	4,09E+06
710	-62362,7	-123799	6,83E-03	62,489	-33,3	3,78E+06
720	-62687	-124422	6,83E-03	62,161	-31,59	3,50E+06
730	-62995,1	-125043	6,83E-03	61,853	-30,046	3,24E+06
740	-63288,4	-125660	6,83E-03	61,562	-28,634	3,01E+06
750	-63568,1	-126274	6,83E-03	61,287	-27,332	2,80E+06
760	-63835,3	-126885	6,83E-03	61,027	-26,118	2,60E+06
770	-64090,7	-127494	6,83E-03	60,781	-24,975	2,42E+06
780	-64335	-128101	6,83E-03	60,548	-23,888	2,26E+06
790	-64568,6	-128705	6,83E-03	60,327	-22,848	2,11E+06
800	-64792,1	-129308	6,83E-03	60,118	-21,843	1,97E+06
810	-65005,6	-129908	6,83E-03	59,92	-20,868	1,84E+06
820	-65209,5	-130506	6,83E-03	59,732	-19,914	1,72E+06
830	-65403,9	-131102	6,83E-03	59,555	-18,984	1,61E+06
840	-65589,2	-131697	6,83E-03	59,388	-18,079	1,51E+06
850	-65765,5	-132290	6,83E-03	59,23	-17,182	1,42E+06
860	-65932,9	-132882	6,83E-03	59,082	-16,291	1,33E+06
870	-66091,4	-133472	6,83E-03	58,943	-15,402	1,26E+06
880	-66241	-134061	6,83E-03	58,813	-14,514	1,18E+06
890	-66381,6	-134648	6,83E-03	58,691	-13,624	1,11E+06
900	-66513,4	-135235	6,83E-03	58,578	-12,73	1,05E+06

Quadro F8: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e HCl, [Módulo de Reacção do FactSage].

FeCO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> S=FeS+H <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub>						
T (°C)	ΔH (J)	ΔG (J)	ΔVol (L)	ΔS (J/K)	ΔCp (J/K)	Keq
-----	FeCO <sub>3(s)</sub>	H <sub>2</sub> S <sub>(g)</sub>	FeS <sub>(s3)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>	-----
700	51005,4	-118245	7,98E+01	173,921	-7,069	2,22E+06
710	50935,7	-119984	8,07E+01	173,849	-6,885	2,37E+06
720	50867,8	-121722	8,15E+01	173,781	-6,685	2,52E+06
730	50802	-123460	8,23E+01	173,715	-6,469	2,68E+06
740	50738,5	-125197	8,31E+01	173,652	-6,235	2,85E+06
750	50677,4	-126933	8,39E+01	173,592	-5,985	3,02E+06
760	50618,8	-128669	8,48E+01	173,535	-5,72	3,20E+06
770	50563	-130404	8,56E+01	173,481	-5,439	3,39E+06
780	50510,1	-132138	8,64E+01	173,43	-5,142	3,58E+06
790	50460,2	-133872	8,72E+01	173,383	-4,83	3,78E+06
800	50413,6	-135606	8,81E+01	173,34	-4,503	3,98E+06
810	50370,2	-137339	8,89E+01	173,299	-4,16	4,20E+06
820	50330,4	-139072	8,97E+01	173,263	-3,802	4,42E+06
830	50294,2	-140804	9,05E+01	173,23	-3,431	4,64E+06
840	50261,8	-142536	9,13E+01	173,201	-3,05	4,88E+06
850	50233,3	-144268	9,22E+01	173,175	-2,654	5,12E+06
860	50208,8	-146000	9,30E+01	173,153	-2,243	5,37E+06
870	50188,5	-147731	9,38E+01	173,135	-1,817	5,63E+06
880	50172,5	-149463	9,46E+01	173,122	-1,377	5,89E+06
890	50161	-151194	9,54E+01	173,112	-0,922	6,16E+06
900	50154,1	-152925	9,63E+01	173,106	-0,453	6,44E+06

Quadro F9: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , [Módulo de Reacção do FactSage].

$\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$						
T (°C)	$\Delta H$ (J)	$\Delta G$ (J)	$\Delta \text{Vol}$ (L)	$\Delta S$ (J/K)	$\Delta C_p$ (J/K)	Keq
-----	$\text{Na}_2\text{O}_{(\text{s}1)}$	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$	$\text{Na}_2\text{S}_{(\text{s})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	-----	
700	-169524,8	-175717	1,47E-02	6,363	-6,695	2,70E+09
710	-169592,1	-175780	1,47E-02	6,294	-6,762	2,18E+09
720	-169660,1	-175843	1,47E-02	6,225	-6,825	1,77E+09
730	-169728,8	-175905	1,47E-02	6,157	-6,978	1,44E+09
740	-169799,2	-175966	1,47E-02	6,087	-7,043	1,18E+09
749,85	-169867,2	-176026	1,47E-02	6,02	-6,681	9,72E+08
-----	$\text{Na}_2\text{O}_{(\text{s}2)}$	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$	$\text{Na}_2\text{S}_{(\text{s})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	-----	
$\text{Na}_2\text{O}(1 \text{ mol}):$	$\Delta H = 1757.2$	$\Delta G = 0$	-----	$\Delta S = 1.718$		
749,85	-171624,4	-176026	1,47E-02	4,302	-6,681	9,72E+08
750	-171625,4	-176026	1,47E-02	4,301	-6,672	9,69E+08
760	-171688,6	-176069	1,47E-02	4,24	-5,883	7,97E+08
770	-171741,8	-176111	1,47E-02	4,189	-4,69	6,58E+08
780	-171781,1	-176153	1,47E-02	4,151	-3,11	5,45E+08
790	-171802,7	-176194	1,47E-02	4,131	-1,156	4,53E+08
800	-171803	-176236	1,47E-02	4,13	1,158	3,78E+08
810	-171778,4	-176277	1,47E-02	4,153	3,818	3,17E+08
820	-171725,5	-176319	1,47E-02	4,202	6,813	2,66E+08
830	-171641,1	-176361	1,47E-02	4,279	10,128	2,24E+08
840	-171521,9	-176404	1,47E-02	4,386	13,75	1,89E+08
850	-171365,1	-176449	1,47E-02	4,526	17,672	1,61E+08
860	-171167,5	-176495	1,47E-02	4,701	21,883	1,37E+08
870	-170926,5	-176543	1,47E-02	4,913	26,375	1,17E+08
880	-170639,1	-176593	1,47E-02	5,163	31,136	9,98E+07
890	-170302,9	-176646	1,47E-02	5,454	36,158	8,56E+07
900	-169915,1	-176703	1,47E-02	5,786	41,433	7,37E+07

Quadro F10: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , [Módulo de Reacção do FactSage].

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$						
T (°C)	$\Delta H$ (J)	$\Delta G$ (J)	$\Delta \text{Vol}$ (L)	$\Delta S$ (J/K)	$\Delta C_p$ (J/K)	Keq
-----	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s3})$	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	$\text{Na}_2\text{S}(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	-----
700	131989,5	5867,8	7,99E+01	129,601	-33,751	4,84E-01
710	131646,7	4573,5	8,07E+01	129,251	-34,81	5,72E-01
720	131293,3	3282,8	8,15E+01	128,893	-35,869	6,72E-01
730	130929,1	1995,7	8,23E+01	128,529	-37,024	7,87E-01
740	130553,1	712,2	8,31E+01	128,156	-38,095	9,19E-01
750	130168,6	-567,4	8,40E+01	127,778	-38,735	1,07E+00
760	129779,8	-1843,3	8,48E+01	127,4	-38,96	1,24E+00
770	129390,8	-3115,4	8,56E+01	127,025	-38,786	1,43E+00
780	129005,4	-4383,8	8,64E+01	126,657	-38,228	1,65E+00
790	128627,4	-5648,6	8,72E+01	126,3	-37,301	1,89E+00
800	128260,6	-6909,9	8,81E+01	125,957	-36,017	2,17E+00
810	127908,2	-8167,8	8,89E+01	125,63	-34,391	2,48E+00
820	127573,9	-9422,6	8,97E+01	125,323	-32,433	2,82E+00
830	127260,6	-10674,3	9,05E+01	125,037	-30,159	3,20E+00
840	126971,7	-11923,4	9,13E+01	124,777	-27,582	3,63E+00
850	126710	-13170	9,22E+01	124,543	-24,707	4,10E+00
857,85	126525,6	-14147	9,28E+01	124,379	-15,716	4,50E+00
-----	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{L})$	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	$\text{Na}_2\text{S}(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	-----
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1mol):	$\Delta H = 29665.0$	$\Delta G = 0$	-----	$\Delta S = 26.229$		
857,85	96860,6	-14147	9,28E+01	98,15	-15,716	4,50E+00
860	96827,8	-14358	9,30E+01	98,121	-14,737	4,59E+00
870	96703,8	-15338,6	9,38E+01	98,012	-10,021	5,02E+00
880	96628,3	-16318,3	9,46E+01	97,946	-5,04	5,48E+00
890	96603,9	-17297,7	9,54E+01	97,925	0,198	5,98E+00
900	96633,1	-18277	9,63E+01	97,95	5,684	6,51E+00

Quadro F11: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre CaO e HCl, [Módulo de Reacção do FactSage].

CaO+2HCl=CaCl <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O						
T (°C)	ΔH (J)	ΔG (J)	ΔVol (L)	ΔS (J/K)	ΔCp (J/K)	Keq
-----	CaO <sub>(s)</sub>	HCl <sub>(g)</sub>	CaCl <sub>2(s)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-----	
700	-214016	-105559	-7,98E+01	-111,449	9,559	4,63E+05
710	-213919	-104445	-8,06E+01	-111,35	9,814	3,54E+05
720	-213820	-103332	-8,15E+01	-111,25	10,075	2,72E+05
730	-213718	-102220	-8,23E+01	-111,147	10,343	2,10E+05
740	-213613	-101109	-8,31E+01	-111,043	10,617	1,63E+05
750	-213505	-99999,2	-8,39E+01	-110,938	10,898	1,27E+05
760	-213395	-98890,4	-8,47E+01	-110,83	11,185	9,99E+04
770	-213282	-97782,6	-8,56E+01	-110,721	11,479	7,87E+04
771,85	-213260	-97577,8	-8,57E+01	-110,701	11,534	7,54E+04
-----	CaO <sub>(s)</sub>	HCl <sub>(g)</sub>	CaCl <sub>2(l)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-----	
CaCl <sub>2</sub> (1mol):	ΔH = 28543,0	ΔG = 0	-----	ΔS = 27,314		
771,85	-184717	-97577,8	-8,57E+01	-83,387	26,949	7,54E+04
780	-184498	-96899	-8,64E+01	-83,178	26,933	6,40E+04
790	-184228	-96068,5	-8,72E+01	-82,923	26,914	5,25E+04
800	-183959	-95240,6	-8,80E+01	-82,671	26,896	4,32E+04
810	-183691	-94415,1	-8,89E+01	-82,422	26,88	3,57E+04
820	-183422	-93592,1	-8,97E+01	-82,175	26,865	2,97E+04
830	-183153	-92771,6	-9,05E+01	-81,93	26,848	2,47E+04
840	-182885	-91953,5	-9,13E+01	-81,688	26,828	2,06E+04
850	-182617	-91137,8	-9,21E+01	-81,448	26,81	1,73E+04
860	-182349	-90324,5	-9,30E+01	-81,211	26,792	1,46E+04
870	-182081	-89513,6	-9,38E+01	-80,976	26,776	1,23E+04
880	-181813	-88705	-9,46E+01	-80,742	26,761	1,04E+04
890	-181546	-87898,7	-9,54E+01	-80,511	26,746	8,86E+03
900	-181278	-87094,8	-9,62E+01	-80,282	26,732	7,55E+03

Quadro F12: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{HCl}$ , [Módulo de Reacção do FactSage].

$\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$						
T (°C)	$\Delta H$ (J)	$\Delta G$ (J)	$\Delta \text{Vol}$ (L)	$\Delta S$ (J/K)	$\Delta C_p$ (J/K)	Keq
-----	$\text{CaCO}_3(\text{s}_2)$	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{CaCl}_2(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	-----
700	-44315,5	-81659,2	1,42E-02	38,374	-6,202	2,42E+04
710	-44376,7	-82042,6	1,42E-02	38,311	-6,055	2,28E+04
720	-44436,5	-82425,4	1,42E-02	38,251	-5,903	2,16E+04
730	-44494,8	-82807,6	1,42E-02	38,193	-5,745	2,05E+04
740	-44551,4	-83189,3	1,42E-02	38,136	-5,582	1,94E+04
750	-44606,4	-83570,4	1,42E-02	38,082	-5,414	1,85E+04
760	-44659,7	-83950,9	1,42E-02	38,031	-5,241	1,76E+04
770	-44711,2	-84331	1,42E-02	37,981	-5,062	1,67E+04
771,85	-44720,5	-84401,2	1,42E-02	37,972	-5,029	1,65E+04
-----	$\text{CaCO}_3(\text{s}_2)$	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{CaCl}_2(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	-----
$\text{CaCl}_2(1\text{mol})$	$\Delta H = 28543,0$	$\Delta G = 0$	-----	$\Delta S = 27,314$		
771,85	-16177,5	-84401,2	9,35E-03	65,286	10,386	1,65E+04
780	-16093,3	-84933,6	9,35E-03	65,366	10,275	1,63E+04
790	-15991,3	-85587,8	9,35E-03	65,463	10,139	1,60E+04
800	-15890,6	-86242,9	9,35E-03	65,557	10,002	1,58E+04
810	-15791,2	-86898,9	9,35E-03	65,649	9,865	1,55E+04
820	-15693,3	-87555,9	9,35E-03	65,739	9,728	1,53E+04
830	-15596,7	-88213,7	9,35E-03	65,827	9,589	1,50E+04
840	-15501,5	-88872,4	9,35E-03	65,913	9,446	1,48E+04
850	-15407,8	-89531,9	9,35E-03	65,997	9,302	1,46E+04
860	-15315,5	-90192,3	9,35E-03	66,079	9,158	1,44E+04
870	-15224,6	-90853,5	9,35E-03	66,158	9,015	1,42E+04
880	-15135,2	-91515,5	9,35E-03	66,236	8,87	1,40E+04
890	-15047,2	-92178,2	9,35E-03	66,312	8,726	1,38E+04
900	-14960,6	-92841,7	9,35E-03	66,386	8,582	1,36E+04

Quadro F13: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre ZnO e HCl, [Módulo de Reacção do FactSage].

<b>ZnO+2HCl=ZnCl<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O</b>						
T (°C)	ΔH (J)	ΔG (J)	ΔVol (L)	ΔS (J/K)	ΔCp (J/K)	Keq
-----	ZnO <sub>(s)</sub>	HCl(g)	ZnCl <sub>2(l)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-----	
700	-101417	-16351,8	-7,98E+01	-87,413	27,016	7,55E+00
710	-101148	-15479	-8,06E+01	-87,137	26,945	6,64E+00
720	-100878	-14609	-8,15E+01	-86,864	26,875	5,87E+00
730	-100610	-13741,7	-8,23E+01	-86,595	26,805	5,19E+00
731,85	-100561	-13581,6	-8,24E+01	-86,546	26,792	5,08E+00
-----	ZnO <sub>(s)</sub>	HCl <sub>(g)</sub>	ZnCl <sub>2(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-----	
ZnCl <sub>2</sub> (1mol):	ΔH = 119244.0	ΔG = 0	-----	ΔS = 118.651		
731,85	18683,5	-13581,6	-1,45E-02	32,105	-12,952	5,08E+00
740	18577,7	-13842,9	-1,45E-02	32	-13,001	5,17E+00
750	18447,4	-14162,2	-1,45E-02	31,872	-13,061	5,28E+00
760	18316,5	-14480,3	-1,45E-02	31,745	-13,121	5,40E+00
770	18185	-14797,1	-1,45E-02	31,618	-13,18	5,51E+00
780	18052,9	-15112,7	-1,45E-02	31,492	-13,238	5,62E+00
790	17920,2	-15427	-1,45E-02	31,366	-13,296	5,73E+00
800	17787	-15740	-1,45E-02	31,242	-13,353	5,84E+00
810	17653,2	-16051,8	-1,45E-02	31,118	-13,409	5,94E+00
820	17518,8	-16362,4	-1,45E-02	30,994	-13,465	6,05E+00
830	17383,9	-16671,7	-1,45E-02	30,871	-13,522	6,16E+00
840	17248,4	-16979,8	-1,45E-02	30,749	-13,583	6,26E+00
850	17112,2	-17286,7	-1,45E-02	30,627	-13,643	6,37E+00
860	16975,5	-17592,3	-1,45E-02	30,506	-13,702	6,47E+00
870	16838,2	-17896,8	-1,45E-02	30,385	-13,761	6,57E+00
880	16700,3	-18200	-1,45E-02	30,265	-13,819	6,67E+00
890	16561,8	-18502,1	-1,45E-02	30,146	-13,876	6,77E+00
900	16422,8	-18803	-1,45E-02	30,027	-13,933	6,87E+00



Quadro F14: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre ZnO e HCl, [Módulo de Reacção do FactSage].

<b>ZnCO<sub>3</sub>+2HCl=ZnCl<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub></b>							
T ( C)	ΔH (J)	ΔG (J)	ΔVol (L)	ΔS (J/K)	ΔCp (J/K)	Keq	T
-----	ZnCO <sub>3(s)</sub>	HCl <sub>(g)</sub>	ZnCl <sub>2(l)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>	-----	
700	-38573,2	-113902	2,29E-02	77,408	24,827	1,30E+06	
710	-38324,2	-114678	2,29E-02	77,662	24,967	1,24E+06	
720	-38073,8	-115456	2,29E-02	77,915	25,105	1,18E+06	
730	-37822,1	-116236	2,29E-02	78,168	25,241	1,13E+06	
731,85	-37775,4	-116381	2,29E-02	78,214	25,266	1,12E+06	
-----	ZnCO <sub>3(s)</sub>	HCl <sub>(g)</sub>	ZnCl <sub>2(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>	-----	
ZnCl <sub>2</sub> (1 mol):	ΔH = 119243,9	ΔG = 0	-----	ΔS = 118,651			
731,85	81468,5	-116381	8,24E+01	196,865	-14,478	1,12E+06	
740	81351	-117985	8,31E+01	196,748	-14,362	1,21E+06	
750	81208,1	-119952	8,39E+01	196,608	-14,221	1,33E+06	
760	81066,6	-121917	8,48E+01	196,47	-14,082	1,46E+06	
770	80926,5	-123881	8,56E+01	196,335	-13,944	1,60E+06	
780	80787,7	-125844	8,64E+01	196,203	-13,807	1,74E+06	
790	80650,3	-127805	8,72E+01	196,073	-13,672	1,90E+06	
800	80514,3	-129765	8,80E+01	195,946	-13,539	2,07E+06	
810	80379,5	-131724	8,89E+01	195,821	-13,407	2,25E+06	
820	80246,1	-133682	8,97E+01	195,698	-13,276	2,44E+06	
830	80114	-135638	9,05E+01	195,578	-13,148	2,64E+06	
840	79983,1	-137593	9,13E+01	195,46	-13,026	2,86E+06	
850	79853,5	-139547	9,21E+01	195,344	-12,905	3,09E+06	
860	79725,1	-141500	9,30E+01	195,23	-12,785	3,33E+06	
870	79597,8	-143452	9,38E+01	195,118	-12,666	3,59E+06	
880	79471,7	-145402	9,46E+01	195,008	-12,548	3,86E+06	
890	79346,8	-147352	9,54E+01	194,901	-12,431	4,14E+06	
900	79223,1	-149300	9,62E+01	194,795	-12,316	4,44E+06	

Quadro F15: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre  $K_2CO_3$  e  $HCl$ , [Módulo de Reacção do FactSage].

$K_2CO_3 + 2HCl = 2KCl + H_2O + CO_2$						
T (°C)	$\Delta H$ (J)	$\Delta G$ (J)	$\Delta Vol$ (L)	$\Delta S$ (J/K)	$\Delta Cp$ (J/K)	Keq
-----	$K_2CO_{3(s)}$	$HCl_{(g)}$	$KCl_{(s)}$	$H_2O_{(g)}$	$CO_{2(g)}$	-----
700	-183430	-207366	1,82E-02	24,596	-24,03	1,35E+11
710	-183672	-207611	1,82E-02	24,349	-24,332	1,07E+11
720	-183917	-207853	1,82E-02	24,101	-24,635	8,55E+10
730	-184165	-208093	1,82E-02	23,853	-24,941	6,84E+10
740	-184416	-208330	1,82E-02	23,604	-25,249	5,50E+10
750	-184670	-208565	1,82E-02	23,354	-25,558	4,44E+10
760	-184927	-208797	1,82E-02	23,104	-25,87	3,60E+10
770	-185187	-209027	1,82E-02	22,854	-26,184	2,93E+10
770,85	-185209	-209046	1,82E-02	22,832	-26,211	2,88E+10
-----	$K_2CO_{3(s)}$	$HCl_{(g)}$	$KCl_{(l)}$	$H_2O_{(g)}$	$CO_{2(g)}$	-----
KCl(1mol)	$\Delta H = 26283.8$	$\Delta G = 0$	-----	$\Delta S = 25.177$		
770,85	-132642	-209046	1,91E-02	73,185	-12,896	2,88E+10
780	-132763	-209715	1,91E-02	73,069	-13,64	2,52E+10
790	-132904	-210445	1,91E-02	72,936	-14,456	2,18E+10
800	-133052	-211174	1,91E-02	72,797	-15,274	1,90E+10
810	-133209	-211901	1,91E-02	72,651	-16,095	1,65E+10
820	-133374	-212627	1,91E-02	72,5	-16,919	1,44E+10
830	-133547	-213351	1,91E-02	72,342	-17,747	1,26E+10
840	-133729	-214074	1,91E-02	72,178	-18,583	1,11E+10
850	-133919	-214795	1,91E-02	72,008	-19,421	9,76E+09
860	-134118	-215514	1,91E-02	71,832	-20,263	8,60E+09
870	-134324	-216232	1,91E-02	71,65	-21,107	7,59E+09
880	-134540	-216947	1,91E-02	71,463	-21,954	6,71E+09
890	-134763	-217661	1,91E-02	71,27	-22,804	5,95E+09
900	-134996	-218372	1,91E-02	71,071	-23,657	5,28E+09

Quadro F16: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre FeO e HCl, [Módulo de Reacção do FactSage].

FeO+2HCl=FeCl <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O						
T (°C)	ΔH (J)	ΔG (J)	ΔVol (L)	ΔS (J/K)	ΔCp (J/K)	Keq
-----	FeO <sub>(s)</sub>	HCl <sub>(g)</sub>	FeCl <sub>2(l)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-----	T
700	-86132	-12993,1	-7,98E+01	-75,157	22,961	4,98E+00
710	-85902,8	-12242,8	-8,06E+01	-74,923	22,862	4,47E+00
720	-85674,7	-11494,7	-8,15E+01	-74,692	22,761	4,02E+00
730	-85447,6	-10748,9	-8,23E+01	-74,464	22,657	3,63E+00
740	-85221,6	-10005,4	-8,31E+01	-74,24	22,552	3,28E+00
750	-84996,6	-9264,1	-8,39E+01	-74,019	22,446	2,97E+00
760	-84772,7	-8525	-8,48E+01	-73,801	22,337	2,70E+00
770	-84549,9	-7788,1	-8,56E+01	-73,587	22,227	2,45E+00
780	-84328,1	-7053,3	-8,64E+01	-73,375	22,116	2,24E+00
790	-84107,5	-6320,6	-8,72E+01	-73,167	22,003	2,04E+00
800	-83888,1	-5589,9	-8,80E+01	-72,961	21,888	1,87E+00
810	-83669,8	-4861,3	-8,89E+01	-72,759	21,772	1,72E+00
820	-83452,7	-4134,7	-8,97E+01	-72,559	21,654	1,58E+00
830	-83236,7	-3410,1	-9,05E+01	-72,362	21,534	1,45E+00
840	-83022	-2687,5	-9,13E+01	-72,169	21,407	1,34E+00
850	-82808,6	-1966,8	-9,21E+01	-71,978	21,279	1,23E+00
860	-82596,4	-1247,9	-9,30E+01	-71,79	21,15	1,14E+00
870	-82385,6	-531	-9,38E+01	-71,604	21,02	1,06E+00
880	-82176	184,2	-9,46E+01	-71,422	20,888	9,81E-01
890	-81967,8	897,5	-9,54E+01	-71,242	20,755	9,11E-01
900	-81760,9	1609	-9,62E+01	-71,065	20,621	8,48E-01

Quadro F17: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{HCl}$ , [Módulo de Reacção do FactSage].

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2 = 2\text{FeCl} + 3\text{H}_2\text{O}$						
T (°C)	$\Delta H$ (J)	$\Delta G$ (J)	$\Delta \text{Vol}$ (L)	$\Delta S$ (J/K)	$\Delta C_p$ (J/K)	Keq
-----	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$	$\text{HCl}_{(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{FeCl}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-----
700	737952,4	466991,6	7,98E+01	278,437	-75,301	8,60E-26
710	737209	464211	8,06E+01	277,677	-73,404	2,17E-25
720	736483,5	461438	8,15E+01	276,943	-71,74	5,39E-25
730	735773,6	458672,1	8,23E+01	276,231	-70,268	1,31E-24
740	735077,6	455913,3	8,31E+01	275,541	-68,953	3,13E-24
750	734394,1	453161,2	8,39E+01	274,87	-67,77	7,34E-24
760	733721,9	450415,8	8,47E+01	274,216	-66,697	1,69E-23
770	733059,9	447676,9	8,56E+01	273,578	-65,717	3,83E-23
780	732407,2	444944,2	8,64E+01	272,955	-64,817	8,55E-23
790	731763,3	442217,7	8,72E+01	272,347	-63,985	1,88E-22
800	731127,3	439497,2	8,80E+01	271,752	-63,212	4,06E-22
810	730498,9	436782,6	8,89E+01	271,169	-62,49	8,65E-22
820	729877,4	434073,8	8,97E+01	270,597	-61,812	1,82E-21
830	729262,5	431370,6	9,05E+01	270,037	-61,181	3,76E-21
840	728653,6	428673	9,13E+01	269,488	-60,604	7,67E-21
850	728050,3	425980,8	9,21E+01	268,948	-60,057	1,55E-20
860	727452,4	423294	9,30E+01	268,418	-59,538	3,08E-20
870	726859,5	420612,4	9,38E+01	267,898	-59,044	6,04E-20
880	726271,4	417936	9,46E+01	267,385	-58,572	1,17E-19
890	725688	415264,7	9,54E+01	266,882	-58,122	2,25E-19
900	725108,9	412598,4	9,62E+01	266,386	-57,69	4,26E-19

Quadro F18: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre  $\text{FeCO}_3$  e  $\text{HCl}$ , [Módulo de Reacção do FactSage].

$\text{FeCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$						
T (°C)	$\Delta H$ (J)	$\Delta G$ (J)	$\Delta \text{Vol}$ (L)	$\Delta S$ (J/K)	$\Delta C_p$ (J/K)	Keq
-----	$\text{FeCO}_{3(s)}$	$\text{HCl}_{(g)}$	$\text{FeCl}_{2(l)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	-----
700	12908,2	-83461,9	1,07E-02	99,029	18,858	3,02E+04
710	13097,5	-84453,1	1,07E-02	99,222	18,988	3,07E+04
720	13288	-85446,3	1,07E-02	99,415	19,124	3,12E+04
730	13480	-86441,4	1,07E-02	99,608	19,264	3,17E+04
740	13673,3	-87438,5	1,07E-02	99,799	19,408	3,22E+04
750	13868,1	-88437,4	1,07E-02	99,991	19,557	3,27E+04
760	14064,5	-89438,3	1,07E-02	100,182	19,711	3,32E+04
770	14262,4	-90441	1,07E-02	100,372	19,869	3,38E+04
780	14461,9	-91445,7	1,07E-02	100,563	20,031	3,43E+04
790	14663	-92452,3	1,07E-02	100,753	20,198	3,49E+04
800	14865,9	-93460,8	1,07E-02	100,943	20,369	3,54E+04
810	15070,4	-94471,2	1,07E-02	101,132	20,544	3,60E+04
820	15276,7	-95483,4	1,07E-02	101,322	20,723	3,65E+04
830	15484,9	-96497,6	1,07E-02	101,512	20,904	3,71E+04
840	15694,8	-97513,7	1,07E-02	101,701	21,084	3,76E+04
850	15906,6	-98531,6	1,07E-02	101,89	21,269	3,82E+04
860	16120,2	-99551,5	1,07E-02	102,08	21,457	3,88E+04
870	16335,7	-100573	1,07E-02	102,269	21,649	3,94E+04
880	16553,2	-101597	1,07E-02	102,459	21,844	4,00E+04
890	16772,6	-102622	1,07E-02	102,648	22,043	4,06E+04
900	16994,1	-103650	1,07E-02	102,838	22,245	4,12E+04

Quadro F19: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ , [Módulo de Reacção do FactSage].

<b><math>\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} = 2\text{NaCl} + \text{CaO}</math></b>						
T (°C)	$\Delta H$ (J)	$\Delta G$ (J)	$\Delta \text{Vol}$ (L)	$\Delta S$ (J/K)	$\Delta C_p$ (J/K)	Keq
-----	$\text{CaCl}_{2(s)}$	$\text{Na}_2\text{O}_{(s1)}$	$\text{NaCl}_{(s)}$	$\text{CaO}_{(s)}$	-----	
700	-244358	-245577	-7,60E-03	1,252	-2,635	1,52E+13
710	-244385	-245589	-7,60E-03	1,225	-2,728	1,12E+13
720	-244413	-245601	-7,60E-03	1,196	-2,824	8,26E+12
730	-244442	-245613	-7,60E-03	1,168	-2,924	6,15E+12
740	-244471	-245625	-7,60E-03	1,138	-3,026	4,61E+12
749,85	-244502	-245636	-7,60E-03	1,108	-3,13	3,48E+12
-----	$\text{CaCl}_{2(s)}$	$\text{Na}_2\text{O}_{(s2)}$	$\text{NaCl}_{(s)}$	$\text{CaO}_{(s)}$	-----	
$\text{Na}_2\text{O}(1\text{mol})$	$\Delta H = 1757.2$	$\Delta G = 0$	-----	$\Delta S = 1.717$		
749,85	-246259	-245636	-7,60E-03	-0,609	-3,13	3,48E+12
750	-246259	-245636	-7,60E-03	-0,61	-3,131	3,47E+12
760	-246291	-245629	-7,60E-03	-0,641	-3,24	2,62E+12
770	-246324	-245623	-7,60E-03	-0,673	-3,351	1,99E+12
771,85	-246330	-245621	-7,60E-03	-0,679	-3,371	1,89E+12
-----	$\text{CaCl}_{2(l)}$	$\text{Na}_2\text{O}_{(s2)}$	$\text{NaCl}_{(s)}$	$\text{CaO}_{(s)}$	-----	
$\text{CaCl}_2(1\text{mol})$	$\Delta H = 28543.0$	$\Delta G = 0$	-----	$\Delta S = 27.313$		
771,85	-274873	-245621	-2,79E-03	-27,992	-18,786	1,89E+12
780	-275026	-245393	-2,79E-03	-28,138	-18,618	1,48E+12
790	-275211	-245110	-2,79E-03	-28,313	-18,41	1,10E+12
800	-275394	-244826	-2,79E-03	-28,484	-18,199	8,25E+11
800,65	-275406	-244808	-2,79E-03	-28,495	-18,185	8,10E+11
-----	$\text{CaCl}_{2(l)}$	$\text{Na}_2\text{O}_{(s2)}$	$\text{NaCl}_{(l)}$	$\text{CaO}_{(s)}$	-----	
$\text{NaCl}(1\text{mol})$	$\Delta H = 28158.4$	$\Delta G = 0$	-----	$\Delta S = 26.223$		
800,65	-219089	-244808	2,33E-03	23,951	-5,756	8,10E+11
810	-219144	-245032	2,33E-03	23,9	-6,002	6,55E+11
820	-219206	-245270	2,33E-03	23,844	-6,263	5,24E+11
830	-219269	-245509	2,33E-03	23,786	-6,522	4,21E+11
840	-219336	-245746	2,33E-03	23,726	-6,778	3,40E+11
850	-219405	-245983	2,33E-03	23,664	-7,031	2,75E+11
860	-219477	-246219	2,33E-03	23,6	-7,282	2,24E+11
870	-219551	-246455	2,33E-03	23,535	-7,531	1,82E+11
880	-219627	-246690	2,33E-03	23,469	-7,777	1,49E+11
890	-219706	-246924	2,33E-03	23,4	-8,02	1,23E+11
900	-219788	-247158	2,33E-03	23,331	-8,261	1,01E+11

Quadro F20: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , [Módulo de Reacção do FactSage].

<b><math>\text{CaCl}_2 + \text{K}_2\text{O} = 2\text{KCl} + \text{CaO}</math></b>						
T (°C)	$\Delta H$ (J)	$\Delta G$ (J)	$\Delta \text{Vol}$ (L)	$\Delta S$ (J/K)	$\Delta C_p$ (J/K)	Keq
-----	$\text{CaCl}_{2(s)}$	$\text{K}_2\text{O}_{(s)}$	$\text{KCl}_{(s)}$	$\text{CaO}_{(s)}$	-----	
700	-350242	-346883	2,79E-04	-3,452	6,792	4,16E+18
710	-350174	-346849	2,79E-04	-3,382	6,862	2,68E+18
720	-350105	-346816	2,79E-04	-3,312	6,927	1,74E+18
730	-350036	-346783	2,79E-04	-3,242	6,986	1,14E+18
739,85	-349967	-346751	2,79E-04	-3,174	7,039	7,58E+17
-----	$\text{CaCl}_{2(s)}$	$\text{K}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{KCl}_{(s)}$	$\text{CaO}_{(s)}$	-----	
$\text{K}_2\text{O}_{(1\text{mol})}$	$\Delta H = 27200.0$	$\Delta G = 0$	-----	$\Delta S = 26.851$		
739,85	-377167	-346751	2,79E-04	-30,025	7,039	7,58E+17
740	-377168	-346747	2,79E-04	-30,026	-7,218	7,53E+17
750	-377239	-346446	2,79E-04	-30,096	-6,987	4,86E+17
760	-377307	-346145	2,79E-04	-30,163	-6,761	3,16E+17
770	-377374	-345843	2,79E-04	-30,227	-6,542	2,08E+17
770,85	-377379	-345817	2,79E-04	-30,232	-6,523	2,00E+17
-----	$\text{CaCl}_{2(s)}$	$\text{K}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{KCl}_{(l)}$	$\text{CaO}_{(s)}$	-----	
$\text{KCl}_{(1\text{mol})}$	$\Delta H = 26283.9$	$\Delta G = 0$	-----	$\Delta S = 25.176$		
770,85	-324812	-345817	1,10E-03	20,12	6,792	2,00E+17
771,85	-324805	-345837	1,10E-03	20,127	6,764	1,93E+17
-----	$\text{CaCl}_{2(l)}$	$\text{K}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{KCl}_{(l)}$	$\text{CaO}_{(s)}$	-----	
$\text{CaCl}_{2(l\text{mol})}$	$\Delta H = 28543.0$	$\Delta G = 0$	-----	$\Delta S = 27.314$		
771,85	-353348	-345837	5,91E-03	-7,187	-8,651	1,93E+17
780	-353418	-345779	5,91E-03	-7,254	-8,621	1,41E+17
790	-353504	-345706	5,91E-03	-7,335	-8,585	9,66E+16
800	-353590	-345632	5,91E-03	-7,416	-8,549	6,65E+16
810	-353675	-345557	5,91E-03	-7,495	-8,514	4,61E+16
820	-353760	-345482	5,91E-03	-7,573	-8,48	3,22E+16
830	-353845	-345406	5,91E-03	-7,65	-8,446	2,26E+16
840	-353929	-345329	5,91E-03	-7,726	-8,413	1,60E+16
850	-354013	-345251	5,91E-03	-7,801	-8,381	1,14E+16
860	-354097	-345173	5,91E-03	-7,875	-8,349	8,15E+15
870	-354180	-345094	5,91E-03	-7,948	-8,318	5,86E+15
880	-354263	-345014	5,91E-03	-8,021	-8,287	4,24E+15
890	-354346	-344933	5,91E-03	-8,092	-8,257	3,09E+15
900	-354428	-344852	5,91E-03	-8,163	-8,228	2,26E+15

Quadro F21: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre Na<sub>2</sub>O e HCl, [Módulo de Reacção do FactSage].

Na <sub>2</sub> O+2HCl=2NaCl+H <sub>2</sub> O						
T (°C)	ΔH (J)	ΔG (J)	ΔVol (L)	ΔS (J/K)	ΔCp (J/K)	Keq
-----	Na <sub>2</sub> O <sub>(s1)</sub>	HCl <sub>(g)</sub>	NaCl <sub>(s)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-----	
700	-458374	-351136	-7,98E+01	-110,197	6,924	7,03E+18
710	-458304	-350034	-8,06E+01	-110,126	7,086	3,95E+18
720	-458233	-348933	-8,15E+01	-110,053	7,251	2,25E+18
730	-458159	-347833	-8,23E+01	-109,98	7,419	1,29E+18
740	-458084	-346734	-8,31E+01	-109,905	7,591	7,52E+17
749,85	-458009	-345652	-8,39E+01	-109,831	7,764	4,45E+17
-----	Na <sub>2</sub> O <sub>(s2)</sub>	HCl <sub>(g)</sub>	NaCl <sub>(s)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-----	
Na <sub>2</sub> O (1mol)	ΔH = 1757.3	ΔG = 0	-----	ΔS = 1.718		
749,85	-459766	-345652	-8,39E+01	-111,549	7,764	4,45E+17
750	-459765	-345635	-8,39E+01	-111,548	7,767	4,42E+17
760	-459686	-344520	-8,48E+01	-111,471	7,946	2,62E+17
770	-459606	-343405	-8,56E+01	-111,394	8,128	1,57E+17
780	-459524	-342292	-8,64E+01	-111,315	8,314	9,48E+16
790	-459439	-341179	-8,72E+01	-111,236	8,504	5,79E+16
800	-459353	-340067	-8,80E+01	-111,155	8,698	3,56E+16
800,65	-459348	-339995	-8,81E+01	-111,15	8,71	3,46E+16
-----	Na <sub>2</sub> O <sub>(s2)</sub>	HCl <sub>(g)</sub>	NaCl <sub>(l)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-----	
NaCl (1mol)	ΔH = 28158.3	ΔG = 0	-----	ΔS = 26.223		
800,65	-403031	-339995	-8,81E+01	-58,704	21,14	3,46E+16
810	-402835	-339447	-8,88E+01	-58,522	20,878	2,34E+16
820	-402627	-338862	-8,97E+01	-58,331	20,601	1,55E+16
830	-402423	-338280	-9,05E+01	-58,145	20,327	1,04E+16
840	-402221	-337700	-9,13E+01	-57,963	20,051	7,02E+15
850	-402022	-337121	-9,21E+01	-57,785	19,779	4,77E+15
860	-401825	-336544	-9,30E+01	-57,61	19,51	3,26E+15
870	-401631	-335969	-9,38E+01	-57,44	19,245	2,25E+15
880	-401440	-335395	-9,46E+01	-57,274	18,984	1,56E+15
890	-401252	-334823	-9,54E+01	-57,111	18,726	1,09E+15
900	-401066	-334253	-9,62E+01	-56,952	18,471	7,63E+14



Quadro F22: Parâmetros termodinâmicos da reacção entre  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{HCl}$ , [Módulo de Reacção do FactSage].

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$						
T (°C)	$\Delta H$ (J)	$\Delta G$ (J)	$\Delta \text{Vol}$ (L)	$\Delta S$ (J/K)	$\Delta C_p$ (J/K)	Keq
-----	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s3})$	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{NaCl}(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	-----
700	-156860	-169551	1,21E-02	13,041	-20,131	1,26E+09
710	-157065	-169680	1,21E-02	12,831	-20,962	1,03E+09
720	-157279	-169808	1,21E-02	12,615	-21,794	8,53E+08
730	-157501	-169933	1,21E-02	12,392	-22,627	7,05E+08
740	-157732	-170055	1,21E-02	12,164	-23,461	5,85E+08
750	-157971	-170176	1,21E-02	11,929	-24,296	4,87E+08
760	-158218	-170294	1,21E-02	11,689	-25,131	4,07E+08
770	-158473	-170410	1,21E-02	11,443	-25,968	3,41E+08
780	-158737	-170523	1,21E-02	11,191	-26,804	2,87E+08
790	-159009	-170633	1,21E-02	10,934	-27,641	2,42E+08
800	-159290	-170741	1,21E-02	10,671	-28,478	2,04E+08
800,65	-159308	-170748	1,21E-02	10,654	-28,532	2,02E+08
-----	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s3})$	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{NaCl}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	-----
NaCl (1mol)	$\Delta H = 28158.3$	$\Delta G = 0$	-----	$\Delta S = 26.223$		
800,65	-102992	-170748	1,73E-02	63,1	-16,103	2,02E+08
810	-103148	-171338	1,73E-02	62,955	-17,331	1,83E+08
820	-103328	-171966	1,73E-02	62,79	-18,645	1,65E+08
830	-103521	-172593	1,73E-02	62,614	-19,961	1,49E+08
840	-103727	-173219	1,73E-02	62,428	-21,281	1,34E+08
850	-103947	-173842	1,73E-02	62,232	-22,6	1,22E+08
857,85	-104128	-174330	1,73E-02	62,071	-17,102	1,12E+08
-----	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{l})$	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{NaCl}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	-----
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1mol)	$\Delta H = 29665.0$	$\Delta G = 0$	-----	$\Delta S = 26.229$		
857,85	-133793	-174330	1,39E-02	35,842	-17,102	1,12E+08
860	-133830	-174407	1,39E-02	35,809	-17,11	1,10E+08
870	-134001	-174764	1,39E-02	35,659	-17,151	9,67E+07
880	-134173	-175120	1,39E-02	35,509	-17,192	8,56E+07
890	-134345	-175474	1,39E-02	35,36	-17,234	7,59E+07
900	-134518	-175827	1,39E-02	35,213	-17,277	6,74E+07

## Anexo H: Resultados de FactSage

Em resultado da grande quantidade de informação fornecida pelo programa FactSage, apresenta-se neste anexo, apenas um exemplo, relativo à simulação do ensaio a 800°C para a mistura CDR70CP30, de um dos tipos de informação fornecida pelo referido programa.

Quadro H1: Exemplo de resultados do FactSage.

ELEMENT	Al		Mole	Gram	Per Cent		Cumulate
	Column1	Column2	Column3	Column4	Column5	Column6	Column7
GAS PHASE							
	Al(g)	FACT53	1,59E-28	4,30E-27	7,18E-24	%	7,18E-24
	Al2(g)	FACT53	1,78E-52	4,79E-51	8,00E-48	%	7,18E-24
	AlH(g)	FACT53	1,31E-27	3,52E-26	5,88E-23	%	6,60E-23
	AlC(g)	FACT53	1,38E-44	3,73E-43	6,23E-40	%	6,60E-23
	AlN(g)	FACT53	5,32E-41	1,43E-39	2,39E-36	%	6,60E-23
	AlO(g)	FACT53	8,15E-28	2,20E-26	3,67E-23	%	1,03E-22
	AlO2(g)	FACT53	3,11E-33	8,38E-32	1,40E-28	%	1,03E-22
	Al2O(g)	FACT53	1,52E-35	4,10E-34	6,85E-31	%	1,03E-22
	(AlO)2(g)	FACT53	1,27E-36	3,43E-35	5,73E-32	%	1,03E-22
	AlOH(g)	FACT53	4,48E-30	1,21E-28	2,02E-25	%	1,03E-22
	AlOH(g2)	FACT53	9,13E-20	2,46E-18	4,11E-15	%	4,11E-15
	OAlOH(g)	FACT53	8,85E-19	2,39E-17	3,98E-14	%	4,40E-14
	AlS(g)	FACT53	5,29E-28	1,43E-26	2,38E-23	%	4,40E-14
	Al2S(g)	FACT53	2,31E-44	6,24E-43	1,04E-39	%	4,40E-14
	Al2S2(g)	FACT53	3,64E-44	9,82E-43	1,64E-39	%	4,40E-14
	AlCl(g)	FACT53	2,84E-21	7,65E-20	1,28E-16	%	4,41E-14
	AlCl2(g)	FACT53	1,96E-21	5,28E-20	8,82E-17	%	4,42E-14
	AlCl3(g)	FACT53	9,47E-20	2,56E-18	4,27E-15	%	4,84E-14
	Al2Cl6(g)	FACT53	9,72E-40	2,62E-38	4,38E-35	%	4,84E-14
	OAlCl(g)	FACT53	1,99E-20	5,37E-19	8,97E-16	%	4,93E-14
	NaAlCl4(g)	FACT53	5,04E-23	1,36E-21	2,27E-18	%	4,93E-14
	Na2Al2Cl8(g)	FACT53	4,19E-46	1,13E-44	1,89E-41	%	4,93E-14
	MgAl2Cl8(g)	FACT53	1,12E-50	3,03E-49	5,06E-46	%	4,93E-14
	MgAl3Cl11(g)	FACT53	1,99E-71	5,36E-70	8,96E-67	%	4,93E-14
	KAlCl4(g)	FACT53	7,78E-23	2,10E-21	3,50E-18	%	4,93E-14
	K2Al2Cl8(g)	FACT53	4,06E-45	1,10E-43	1,83E-40	%	4,93E-14
	CaAl2Cl8(g)	FACT53	5,55E-49	1,50E-47	2,50E-44	%	4,93E-14
	CaAl3Cl11(g)	FACT53	2,25E-68	6,08E-67	1,01E-63	%	4,93E-14
	AlCl6Fe(g)	FACT53	5,44E-36	1,47E-34	2,45E-31	%	4,93E-14
	FeAl2Cl8(g)	FACT53	7,70E-48	2,08E-46	3,47E-43	%	4,93E-14
			Totals 1.0954E-18	2,96E-17	4,93E-14	%	
PURE SPECIES							
	Al6Si2O13(s)	FACT53	9,64E-04	2,60E-02	43,44%		43,40%
	NaAlSi3O8(s2)	FACT53	2,93E-05	7,90E-04	1,32%		44,80%

Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> (s)	FACT53	2,27E-04	6,13E-03	10,24%		55,00%
KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (s <sub>2</sub> )	FACT53	1,90E-04	5,13E-03	8,56%		63,60%
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (s <sub>2</sub> )	FACT53	2,90E-04	7,81E-03	13,05%		76,60%
Fe <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> (s)	FACT53	5,19E-04	1,40E-02	23,40%		100,00%
		Totals 2.2201E-03	5,99E-02	100,00%		
TOTAL Al		2,22E-03	5,99E-02			
-----	-----	-----	-----	-----	--	-----
ELEMENT C		Mole	Gram	Per Cent		Cumulate
GAS PHASE						
C(g)	FACT53	6,38E-29	7,66E-28	2,87E-26	%	2,87E-26
C <sub>2</sub> (g)	FACT53	7,29E-34	8,75E-33	3,27E-31	%	2,87E-26
C <sub>3</sub> (g)	FACT53	7,36E-33	8,84E-32	3,31E-30	%	2,87E-26
C <sub>4</sub> (g)	FACT53	6,88E-42	8,26E-41	3,09E-39	%	2,87E-26
C <sub>5</sub> (g)	FACT53	4,76E-43	5,72E-42	2,14E-40	%	2,87E-26
CH(g)	FACT53	2,03E-25	2,44E-24	9,12E-23	%	9,12E-23
CH <sub>2</sub> (g)	FACT53	1,61E-18	1,94E-17	7,24E-16	%	7,24E-16
CH <sub>3</sub> (g)	FACT53	1,36E-10	1,63E-09	6,11E-08	%	6,11E-08
CH <sub>4</sub> (g)	FACT53	3,00E-04	3,60E-03	0,13%		0,14%
C <sub>2</sub> H(g)	FACT53	8,66E-20	1,04E-18	3,89E-17	%	0,14%
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	FACT53	1,24E-11	1,50E-10	5,59E-09	%	0,14%
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (g)	FACT53	7,58E-17	9,11E-16	3,40E-14	%	0,14%
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	FACT53	5,21E-10	6,25E-09	2,34E-07	%	0,14%
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	FACT53	2,21E-10	2,66E-09	9,94E-08	%	0,14%
CN(g)	FACT53	1,96E-19	2,35E-18	8,79E-17	%	0,14%
C <sub>2</sub> N(g)	FACT53	6,02E-25	7,23E-24	2,70E-22	%	0,14%
CNN(g)	FACT53	1,66E-31	2,00E-30	7,47E-29	%	0,14%
CNN(g <sub>2</sub> )	FACT53	2,63E-26	3,16E-25	1,18E-23	%	0,14%
(CN) <sub>2</sub> (g)	FACT53	8,68E-19	1,04E-17	3,90E-16	%	0,14%
C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (g)	FACT53	6,91E-30	8,30E-29	3,10E-27	%	0,14%
HCN(g)	FACT53	1,44E-08	1,73E-07	6,48E-06	%	0,14%
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> (g)	FACT53	2,03E-14	2,44E-13	9,13E-12	%	0,14%
CH <sub>3</sub> NC(g)	FACT53	2,27E-13	2,73E-12	1,02E-10	%	0,14%
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N(g)	FACT53	5,17E-22	6,20E-21	2,32E-19	%	0,14%
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH(g)	FACT53	2,51E-22	3,02E-21	1,13E-19	%	0,14%
CH <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (g)	FACT53	1,40E-28	1,68E-27	6,30E-26	%	0,14%
CO(g)	FACT53	0,1391	1,671	62,48%		62,60%
C <sub>2</sub> O(g)	FACT53	3,06E-20	3,68E-19	1,38E-17	%	62,60%
CO <sub>2</sub> (g)	FACT53	8,32E-02	0,9997	37,38%		100,00%
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (g)	FACT53	1,12E-15	1,34E-14	5,01E-13	%	100,00%
HCO(g)	FACT53	1,97E-11	2,37E-10	8,84E-09	%	100,00%
H <sub>2</sub> CO(g)	FACT53	7,64E-08	9,17E-07	3,43E-05	%	100,00%
CH <sub>3</sub> OH(g)	FACT53	2,40E-10	2,88E-09	1,08E-07	%	100,00%
CH <sub>2</sub> CO(g)	FACT53	1,71E-10	2,05E-09	7,67E-08	%	100,00%
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O(g)	FACT53	1,46E-18	1,76E-17	6,58E-16	%	100,00%
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O(g <sub>2</sub> )	FACT53	4,09E-13	4,91E-12	1,84E-10	%	100,00%
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH(g)	FACT53	4,22E-15	5,07E-14	1,90E-12	%	100,00%

CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH(g <sub>2</sub> )	FACT53	3,16E-19	3,80E-18	1,42E-16	%	100,00%
HCOOH(g)	FACT53	6,91E-10	8,30E-09	3,10E-07	%	100,00%
CH <sub>3</sub> COOH(g)	FACT53	1,85E-13	2,22E-12	8,31E-11	%	100,00%
NCO(g)	FACT53	3,01E-19	3,62E-18	1,35E-16	%	100,00%
HNCO(g)	FACT53	5,09E-10	6,12E-09	2,29E-07	%	100,00%
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (g)	FACT53	1,34E-32	1,61E-31	6,01E-30	%	100,00%
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub> (g)	FACT53	1,22E-47	1,47E-46	5,50E-45	%	100,00%
NaCN(g)	FACT53	4,27E-14	5,12E-13	1,92E-11	%	100,00%
(NaCN) <sub>2</sub> (g)	FACT53	1,85E-24	2,23E-23	8,32E-22	%	100,00%
AlC(g)	FACT53	1,38E-44	1,66E-43	6,22E-42	%	100,00%
SiC(g)	FACT53	3,08E-43	3,70E-42	1,38E-40	%	100,00%
SiC <sub>2</sub> (g)	FACT53	2,08E-38	2,49E-37	9,33E-36	%	100,00%
Si <sub>2</sub> C(g)	FACT53	3,55E-50	4,27E-49	1,59E-47	%	100,00%
CS(g)	FACT53	2,06E-12	2,47E-11	9,25E-10	%	100,00%
CS <sub>2</sub> (g)	FACT53	3,20E-10	3,84E-09	1,44E-07	%	100,00%
CH <sub>3</sub> SH(g)	FACT53	6,98E-11	8,38E-10	3,14E-08	%	100,00%
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S(g)	FACT53	1,38E-17	1,66E-16	6,20E-15	%	100,00%
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S(g)	FACT53	1,33E-17	1,59E-16	5,96E-15	%	100,00%
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S(g <sub>2</sub> )	FACT53	1,08E-16	1,30E-15	4,86E-14	%	100,00%
CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub> (g)	FACT53	8,19E-23	9,83E-22	3,68E-20	%	100,00%
HCNS(g)	FACT53	2,01E-13	2,41E-12	9,01E-11	%	100,00%
CH <sub>3</sub> NCS(g)	FACT53	1,37E-20	1,65E-19	6,16E-18	%	100,00%
COS(g)	FACT53	1,03E-05	1,23E-04	4,60E-03	%	100,00%
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OS(g)	FACT53	1,50E-15	1,80E-14	6,74E-13	%	100,00%
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO(g)	FACT53	7,62E-26	9,15E-25	3,42E-23	%	100,00%
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> (g)	FACT53	8,15E-30	9,79E-29	3,66E-27	%	100,00%
CCl(g)	FACT53	1,13E-29	1,36E-28	5,07E-27	%	100,00%
CCl <sub>2</sub> (g)	FACT53	2,94E-29	3,53E-28	1,32E-26	%	100,00%
C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (g)	FACT53	1,28E-28	1,53E-27	5,73E-26	%	100,00%
CCl <sub>3</sub> (g)	FACT53	2,44E-34	2,93E-33	1,10E-31	%	100,00%
CCl <sub>4</sub> (g)	FACT53	1,90E-39	2,28E-38	8,51E-37	%	100,00%
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (g)	FACT53	4,22E-43	5,07E-42	1,89E-40	%	100,00%
C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (g)	FACT53	5,19E-63	6,24E-62	2,33E-60	%	100,00%
C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> (g)	FACT53	1,31E-71	1,58E-70	5,90E-69	%	100,00%
CHCl(g)	FACT53	9,15E-25	1,10E-23	4,11E-22	%	100,00%
CH <sub>3</sub> Cl(g)	FACT53	4,05E-12	4,87E-11	1,82E-09	%	100,00%
C <sub>2</sub> HCl(g)	FACT53	1,25E-19	1,50E-18	5,60E-17	%	100,00%
CH <sub>2</sub> CHCl(g)	FACT53	4,18E-18	5,02E-17	1,88E-15	%	100,00%
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl(g)	FACT53	4,69E-18	5,63E-17	2,11E-15	%	100,00%
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (g)	FACT53	2,19E-20	2,63E-19	9,82E-18	%	100,00%
CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> (g)	FACT53	7,76E-26	9,32E-25	3,48E-23	%	100,00%
CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> (g <sub>2</sub> )	FACT53	6,29E-26	7,56E-25	2,83E-23	%	100,00%
CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> (g <sub>3</sub> )	FACT53	5,64E-26	6,77E-25	2,53E-23	%	100,00%
CH <sub>3</sub> CHCl <sub>2</sub> (g)	FACT53	2,43E-26	2,91E-25	1,09E-23	%	100,00%
CHCl <sub>3</sub> (g)	FACT53	2,48E-29	2,97E-28	1,11E-26	%	100,00%
CHClCCl <sub>2</sub> (g)	FACT53	4,02E-34	4,82E-33	1,80E-31	%	100,00%

CHCl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl(g)	FACT53	1,02E-34	1,22E-33	4,58E-32	%	100,00%
CHCl <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub> (g)	FACT53	1,02E-43	1,23E-42	4,60E-41	%	100,00%
C <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> H(g)	FACT53	5,13E-53	6,17E-52	2,31E-50	%	100,00%
ClCN(g)	FACT53	1,13E-17	1,36E-16	5,08E-15	%	100,00%
COCl(g)	FACT53	7,49E-15	8,99E-14	3,36E-12	%	100,00%
COCl <sub>2</sub> (g)	FACT53	8,64E-21	1,04E-19	3,88E-18	%	100,00%
CH <sub>3</sub> COCl(g)	FACT53	9,69E-18	1,16E-16	4,35E-15	%	100,00%
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OHCl(g)	FACT53	1,31E-26	1,57E-25	5,86E-24	%	100,00%
SiCH <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> (g)	FACT53	3,51E-30	4,21E-29	1,58E-27	%	100,00%
KCN(g)	FACT53	1,91E-15	2,30E-14	8,59E-13	%	100,00%
(KCN) <sub>2</sub> (g)	FACT53	2,93E-28	3,52E-27	1,32E-25	%	100,00%
Fe(CO) <sub>5</sub> (g)	FACT53	1,49E-25	1,79E-24	6,69E-23	%	100,00%
Totals		0.2227	2,674	100,00%		

## PURE SPECIES

Totals		0.0000	0	0,00%		
TOTAL C		0,2227	2,674			
-----		-----	-----	-----	--	-----
ELEMENT Ca		Mole	Gram	Per Cent		Cumulate
GAS PHASE						
Ca(g)	FACT53	6,24E-26	2,50E-24	4,31E-20	%	4,31E-20
Ca <sub>2</sub> (g)	FACT53	4,45E-53	1,78E-51	3,07E-47	%	4,31E-20
CaH(g)	FACT53	1,18E-29	4,73E-28	8,14E-24	%	4,31E-20
CaO(g)	FACT53	1,91E-30	7,66E-29	1,32E-24	%	4,31E-20
CaOH(g)	FACT53	4,54E-22	1,82E-20	3,13E-16	%	3,14E-16
Ca(OH) <sub>2</sub> (g)	FACT53	1,85E-17	7,40E-16	1,28E-11	%	1,28E-11
CaS(g)	FACT53	1,42E-26	5,70E-25	9,83E-21	%	1,28E-11
CaCl(g)	FACT53	3,00E-22	1,20E-20	2,07E-16	%	1,28E-11
CaCl <sub>2</sub> (g)	FACT53	3,40E-16	1,36E-14	2,35E-10	%	2,48E-10
CaAl <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> (g)	FACT53	2,77E-49	1,11E-47	1,92E-43	%	2,48E-10
CaAl <sub>3</sub> Cl <sub>11</sub> (g)	FACT53	7,51E-69	3,01E-67	5,19E-63	%	2,48E-10
KCaCl <sub>3</sub> (g)	FACT53	1,40E-17	5,60E-16	9,65E-12	%	2,58E-10
CaFe <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> (g)	FACT53	6,51E-43	2,61E-41	4,49E-37	%	2,58E-10
Totals		3.7290E-16	1,49E-14	2,57E-10	%	

## PURE SPECIES

CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (s <sub>2</sub> )	FACT53	1,45E-04	5,80E-03	100,00%		100,00%
Totals		1.4482E-04	5,80E-03	100,00%		
TOTAL Ca		1,45E-04	5,80E-03			
-----		-----	-----	-----	--	-----
ELEMENT Cl		Mole	Gram	Per Cent		Cumulate
GAS PHASE						
Cl(g)	FACT53	1,45E-12	5,13E-11	1,91E-06	%	1,91E-06
Cl <sub>2</sub> (g)	FACT53	5,27E-18	1,87E-16	6,94E-12	%	1,91E-06
HCl(g)	FACT53	7,58E-05	2,69E-03	99,92%		99,90%
CCl(g)	FACT53	1,13E-29	4,00E-28	1,49E-23	%	99,90%
CCl <sub>2</sub> (g)	FACT53	5,88E-29	2,09E-27	7,75E-23	%	99,90%
C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (g)	FACT53	1,28E-28	4,52E-27	1,68E-22	%	99,90%

CCl3(g)	FACT53	7,32E-34	2,59E-32	9,64E-28	%	99,90%
CCl4(g)	FACT53	7,58E-39	2,69E-37	9,99E-33	%	99,90%
C2Cl4(g)	FACT53	8,44E-43	2,99E-41	1,11E-36	%	99,90%
C2Cl6(g)	FACT53	1,56E-62	5,52E-61	2,05E-56	%	99,90%
C6Cl6(g)	FACT53	1,31E-71	4,66E-70	1,73E-65	%	99,90%
CHCl(g)	FACT53	9,15E-25	3,24E-23	1,21E-18	%	99,90%
CH3Cl(g)	FACT53	4,05E-12	1,44E-10	5,34E-06	%	99,90%
C2HCl(g)	FACT53	6,24E-20	2,21E-18	8,22E-14	%	99,90%
CH2CHCl(g)	FACT53	2,09E-18	7,40E-17	2,75E-12	%	99,90%
C2H5Cl(g)	FACT53	2,34E-18	8,31E-17	3,09E-12	%	99,90%
CH2Cl2(g)	FACT53	4,37E-20	1,55E-18	5,76E-14	%	99,90%
CH2CCl2(g)	FACT53	7,76E-26	2,75E-24	1,02E-19	%	99,90%
CH2CCl2(g2)	FACT53	6,29E-26	2,23E-24	8,29E-20	%	99,90%
CH2CCl2(g3)	FACT53	5,64E-26	2,00E-24	7,43E-20	%	99,90%
CH3CHCl2(g)	FACT53	2,43E-26	8,60E-25	3,20E-20	%	99,90%
CHCl3(g)	FACT53	7,43E-29	2,63E-27	9,79E-23	%	99,90%
CHClCCl2(g)	FACT53	6,02E-34	2,14E-32	7,94E-28	%	99,90%
CHCl2CH2Cl(g)	FACT53	1,53E-34	5,42E-33	2,01E-28	%	99,90%
CHCl2CHCl2(g)	FACT53	2,05E-43	7,26E-42	2,70E-37	%	99,90%
C2Cl5H(g)	FACT53	1,28E-52	4,55E-51	1,69E-46	%	99,90%
ClCN(g)	FACT53	1,13E-17	4,01E-16	1,49E-11	%	99,90%
ClO(g)	FACT53	2,71E-23	9,61E-22	3,57E-17	%	99,90%
ClO2(g)	FACT53	1,06E-36	3,77E-35	1,40E-30	%	99,90%
Cl2O(g)	FACT53	1,07E-34	3,78E-33	1,40E-28	%	99,90%
HOCl(g)	FACT53	5,12E-18	1,81E-16	6,74E-12	%	99,90%
COCl(g)	FACT53	7,49E-15	2,65E-13	9,86E-09	%	99,90%
COCl2(g)	FACT53	1,73E-20	6,13E-19	2,28E-14	%	99,90%
CH3COCl(g)	FACT53	4,85E-18	1,72E-16	6,38E-12	%	99,90%
(CH3)2OHCl(g)	FACT53	6,53E-27	2,31E-25	8,60E-21	%	99,90%
ONCl(g)	FACT53	1,96E-25	6,93E-24	2,58E-19	%	99,90%
NO2Cl(g)	FACT53	8,63E-38	3,06E-36	1,14E-31	%	99,90%
NaCl(g)	FACT53	4,40E-08	1,56E-06	5,80E-02	%	100,00%
(NaCl)2(g)	FACT53	7,09E-12	2,51E-10	9,35E-06	%	100,00%
MgCl(g)	FACT53	8,19E-20	2,90E-18	1,08E-13	%	100,00%
MgCl2(g)	FACT53	1,27E-14	4,49E-13	1,67E-08	%	100,00%
(MgCl2)2(g)	FACT53	6,72E-27	2,38E-25	8,86E-21	%	100,00%
NaMgCl3(g)	FACT53	5,28E-18	1,87E-16	6,95E-12	%	100,00%
Na2MgCl4(g)	FACT53	9,26E-22	3,28E-20	1,22E-15	%	100,00%
Na2Mg2Cl6(g)	FACT53	5,31E-33	1,88E-31	7,00E-27	%	100,00%
AlCl(g)	FACT53	2,84E-21	1,01E-19	3,74E-15	%	100,00%
AlCl2(g)	FACT53	3,92E-21	1,39E-19	5,16E-15	%	100,00%
AlCl3(g)	FACT53	2,84E-19	1,01E-17	3,74E-13	%	100,00%
Al2Cl6(g)	FACT53	2,92E-39	1,03E-37	3,84E-33	%	100,00%
OAlCl(g)	FACT53	1,99E-20	7,06E-19	2,62E-14	%	100,00%
NaAlCl4(g)	FACT53	2,02E-22	7,15E-21	2,66E-16	%	100,00%
Na2Al2Cl8(g)	FACT53	1,68E-45	5,94E-44	2,21E-39	%	100,00%

MgAl2Cl8(g)	FACT53	4,49E-50	1,59E-48	5,92E-44	%	100,00%
MgAl3Cl11(g)	FACT53	7,29E-71	2,58E-69	9,60E-65	%	100,00%
SiCl(g)	FACT53	8,54E-30	3,03E-28	1,13E-23	%	100,00%
SiCl2(g)	FACT53	6,82E-24	2,42E-22	8,98E-18	%	100,00%
SiCl3(g)	FACT53	2,08E-25	7,36E-24	2,74E-19	%	100,00%
SiCl4(g)	FACT53	8,99E-26	3,19E-24	1,18E-19	%	100,00%
SiH3Cl(g)	FACT53	9,55E-24	3,38E-22	1,26E-17	%	100,00%
SiH2Cl2(g)	FACT53	1,27E-23	4,49E-22	1,67E-17	%	100,00%
SiHCl3(g)	FACT53	3,31E-24	1,17E-22	4,36E-18	%	100,00%
SiCH3Cl3(g)	FACT53	1,05E-29	3,73E-28	1,39E-23	%	100,00%
SCl(g)	FACT53	7,61E-18	2,70E-16	1,00E-11	%	100,00%
S2Cl(g)	FACT53	1,60E-18	5,66E-17	2,10E-12	%	100,00%
SCl2(g)	FACT53	2,46E-21	8,73E-20	3,25E-15	%	100,00%
ClSSCl(g)	FACT53	4,38E-26	1,55E-24	5,77E-20	%	100,00%
SOCl2(g)	FACT53	3,55E-25	1,26E-23	4,68E-19	%	100,00%
SO2Cl2(g)	FACT53	6,98E-33	2,47E-31	9,19E-27	%	100,00%
KCl(g)	FACT53	1,47E-08	5,22E-07	1,94E-02	%	100,00%
(KCl)2(g)	FACT53	4,41E-13	1,56E-11	5,81E-07	%	100,00%
KMgCl3(g)	FACT53	4,51E-17	1,60E-15	5,94E-11	%	100,00%
KAlCl4(g)	FACT53	3,11E-22	1,10E-20	4,10E-16	%	100,00%
K2Al2Cl8(g)	FACT53	1,62E-44	5,76E-43	2,14E-38	%	100,00%
CaCl(g)	FACT53	3,00E-22	1,06E-20	3,96E-16	%	100,00%
CaCl2(g)	FACT53	6,81E-16	2,41E-14	8,97E-10	%	100,00%
CaAl2Cl8(g)	FACT53	2,22E-48	7,87E-47	2,92E-42	%	100,00%
CaAl3Cl11(g)	FACT53	8,26E-68	2,93E-66	1,09E-61	%	100,00%
KCaCl3(g)	FACT53	4,19E-17	1,49E-15	5,53E-11	%	100,00%
FeCl(g)	FACT53	1,06E-16	3,75E-15	1,39E-10	%	100,00%
FeCl2(g)	FACT53	1,36E-09	4,82E-08	1,79E-03	%	100,00%
FeCl3(g)	FACT53	4,55E-16	1,61E-14	5,99E-10	%	100,00%
(FeCl2)2(g)	FACT53	9,55E-18	3,38E-16	1,26E-11	%	100,00%
(FeCl3)2(g)	FACT53	1,29E-31	4,58E-30	1,70E-25	%	100,00%
NaFeCl4(g)	FACT53	3,65E-19	1,29E-17	4,81E-13	%	100,00%
MgFe2Cl8(g)	FACT53	3,44E-43	1,22E-41	4,53E-37	%	100,00%
AlCl6Fe(g)	FACT53	3,26E-35	1,16E-33	4,30E-29	%	100,00%
FeAl2Cl8(g)	FACT53	3,08E-47	1,09E-45	4,06E-41	%	100,00%
KFeCl3(g)	FACT53	1,02E-13	3,60E-12	1,34E-07	%	100,00%
CaFe2Cl8(g)	FACT53	5,20E-42	1,85E-40	6,86E-36	%	100,00%
ZnCl2(g)	FACT53	1,92E-09	6,82E-08	2,53E-03	%	100,00%
		Totals 7.5904E-05	2,69E-03	100,00%		
PURE SPECIES						
		Totals 0.0000	0	0,00%		
TOTAL Cl		7,59E-05	2,69E-03			
-----	-----	-----	-----	-----	--	-----
ELEMENT Fe		Mole	Gram	Per Cent	Cumulate	
GAS PHASE						
Fe(g)	FACT53	5,63E-14	3,14E-12	2,17E-08	%	2,17E-08

FeO(g)	FACT53	7,07E-18	3,95E-16	2,72E-12	%	2,17E-08
Fe(OH)2(g)	FACT53	3,08E-09	1,72E-07	1,19E-03	%	1,19E-03
Fe(CO)5(g)	FACT53	2,98E-26	1,66E-24	1,15E-20	%	1,19E-03
FeS(g)	FACT53	1,23E-15	6,88E-14	4,74E-10	%	1,19E-03
FeCl(g)	FACT53	1,06E-16	5,90E-15	4,07E-11	%	1,19E-03
FeCl2(g)	FACT53	6,79E-10	3,79E-08	2,62E-04	%	1,45E-03
FeCl3(g)	FACT53	1,52E-16	8,47E-15	5,84E-11	%	1,45E-03
(FeCl2)2(g)	FACT53	4,77E-18	2,67E-16	1,84E-12	%	1,45E-03
(FeCl3)2(g)	FACT53	4,31E-32	2,41E-30	1,66E-26	%	1,45E-03
NaFeCl4(g)	FACT53	9,12E-20	5,09E-18	3,51E-14	%	1,45E-03
MgFe2Cl8(g)	FACT53	8,59E-44	4,80E-42	3,31E-38	%	1,45E-03
AlCl6Fe(g)	FACT53	5,44E-36	3,04E-34	2,09E-30	%	1,45E-03
FeAl2Cl8(g)	FACT53	3,85E-48	2,15E-46	1,48E-42	%	1,45E-03
KFeCl3(g)	FACT53	3,39E-14	1,89E-12	1,30E-08	%	1,45E-03
CaFe2Cl8(g)	FACT53	1,30E-42	7,27E-41	5,01E-37	%	1,45E-03
		Totals 3.7578E-09	2,10E-07	1,45E-03	%	
PURE SPECIES						
Fe2Al4Si5O18(s)	FACT53	2,60E-04	1,45E-02	100,00%		100,00%
		Totals 2.5971E-04	1,45E-02	100,00%		
TOTAL Fe		2,60E-04	1,45E-02			
-----	-----	-----	-----	-----	--	-----
ELEMENT H		Mole	Gram	Per Cent		Cumulate
GAS PHASE						
H(g)	FACT53	6,40E-09	6,45E-09	6,82E-07	%	6,82E-07
H2(g)	FACT53	0,6061	0,6109	64,55%		64,60%
CH(g)	FACT53	2,03E-25	2,05E-25	2,16E-23	%	64,60%
CH2(g)	FACT53	3,22E-18	3,25E-18	3,43E-16	%	64,60%
CH3(g)	FACT53	4,08E-10	4,11E-10	4,34E-08	%	64,60%
CH4(g)	FACT53	1,20E-03	1,21E-03	0,13%		64,70%
C2H(g)	FACT53	4,33E-20	4,36E-20	4,61E-18	%	64,70%
C2H2(g)	FACT53	1,24E-11	1,25E-11	1,33E-09	%	64,70%
C2H3(g)	FACT53	1,14E-16	1,15E-16	1,21E-14	%	64,70%
C2H4(g)	FACT53	1,04E-09	1,05E-09	1,11E-07	%	64,70%
C2H6(g)	FACT53	6,64E-10	6,70E-10	7,07E-08	%	64,70%
NH(g)	FACT53	1,02E-19	1,03E-19	1,08E-17	%	64,70%
NH2(g)	FACT53	1,75E-13	1,76E-13	1,86E-11	%	64,70%
NH3(g)	FACT53	9,59E-06	9,67E-06	1,02E-03	%	64,70%
HNNH(g)	FACT53	7,14E-20	7,20E-20	7,60E-18	%	64,70%
N2H4(g)	FACT53	3,81E-20	3,84E-20	4,06E-18	%	64,70%
HCN(g)	FACT53	1,44E-08	1,45E-08	1,54E-06	%	64,70%
CH3NH2(g)	FACT53	1,02E-13	1,03E-13	1,08E-11	%	64,70%
CH3NC(g)	FACT53	3,41E-13	3,44E-13	3,63E-11	%	64,70%
C2H5N(g)	FACT53	1,29E-21	1,30E-21	1,38E-19	%	64,70%
(CH3)2NH(g)	FACT53	8,80E-22	8,87E-22	9,37E-20	%	64,70%
CH3N2H3(g)	FACT53	8,42E-28	8,48E-28	8,96E-26	%	64,70%



OH(g)	FACT53	1,35E-11	1,37E-11	1,44E-09	%	64,70%
H2O(g)	FACT53	0,3302	0,3328	35,16%		99,80%
HOO(g)	FACT53	2,13E-22	2,15E-22	2,27E-20	%	99,80%
HOOH(g)	FACT53	7,84E-19	7,90E-19	8,35E-17	%	99,80%
HCO(g)	FACT53	1,97E-11	1,98E-11	2,10E-09	%	99,80%
H2CO(g)	FACT53	1,53E-07	1,54E-07	1,63E-05	%	99,80%
CH3OH(g)	FACT53	9,59E-10	9,67E-10	1,02E-07	%	99,80%
CH2CO(g)	FACT53	1,71E-10	1,72E-10	1,82E-08	%	99,80%
C2H4O(g)	FACT53	2,93E-18	2,95E-18	3,12E-16	%	99,80%
C2H4O(g2)	FACT53	8,18E-13	8,25E-13	8,71E-11	%	99,80%
CH3CH2OH(g)	FACT53	1,27E-14	1,28E-14	1,35E-12	%	99,80%
CH3CH2OH(g2)	FACT53	9,48E-19	9,56E-19	1,01E-16	%	99,80%
HCOOH(g)	FACT53	1,38E-09	1,39E-09	1,47E-07	%	99,80%
CH3COOH(g)	FACT53	3,70E-13	3,73E-13	3,94E-11	%	99,80%
HNO(g)	FACT53	3,77E-19	3,80E-19	4,02E-17	%	99,80%
N2H5OH(g)	FACT53	2,84E-26	2,86E-26	3,03E-24	%	99,80%
HONO(g)	FACT53	7,46E-24	7,52E-24	7,95E-22	%	99,80%
HONO(g2)	FACT53	9,62E-24	9,70E-24	1,02E-21	%	99,80%
HONO2(g)	FACT53	5,18E-35	5,22E-35	5,51E-33	%	99,80%
HNCO(g)	FACT53	5,09E-10	5,13E-10	5,42E-08	%	99,80%
CH3NO2(g)	FACT53	4,02E-32	4,05E-32	4,28E-30	%	99,80%
CH3CH2ONO2(g)	FACT53	3,06E-47	3,09E-47	3,26E-45	%	99,80%
NaH(g)	FACT53	3,32E-14	3,34E-14	3,53E-12	%	99,80%
NaOH(g)	FACT53	3,77E-11	3,80E-11	4,01E-09	%	99,80%
(NaOH)2(g)	FACT53	6,40E-19	6,45E-19	6,81E-17	%	99,80%
MgH(g)	FACT53	2,34E-21	2,36E-21	2,49E-19	%	99,80%
MgOH(g)	FACT53	3,86E-18	3,89E-18	4,11E-16	%	99,80%
Mg(OH)2(g)	FACT53	3,25E-14	3,28E-14	3,46E-12	%	99,80%
AlH(g)	FACT53	1,31E-27	1,32E-27	1,39E-25	%	99,80%
AlOH(g)	FACT53	4,48E-30	4,51E-30	4,77E-28	%	99,80%
AlOH(g2)	FACT53	9,13E-20	9,20E-20	9,72E-18	%	99,80%
OAlOH(g)	FACT53	8,85E-19	8,92E-19	9,42E-17	%	99,80%
SiH(g)	FACT53	1,09E-29	1,10E-29	1,16E-27	%	99,80%
SiH4(g)	FACT53	2,47E-23	2,49E-23	2,64E-21	%	99,80%
Si2H6(g)	FACT53	6,70E-47	6,75E-47	7,13E-45	%	99,80%
HS(g)	FACT53	2,46E-08	2,48E-08	2,62E-06	%	99,80%
H2S(g)	FACT53	1,41E-03	1,42E-03	0,15%		100,00%
H2S2(g)	FACT53	2,24E-09	2,25E-09	2,38E-07	%	100,00%
CH3SH(g)	FACT53	2,79E-10	2,81E-10	2,97E-08	%	100,00%
C2H4S(g)	FACT53	2,76E-17	2,78E-17	2,94E-15	%	100,00%
(CH3)2S(g)	FACT53	3,98E-17	4,01E-17	4,24E-15	%	100,00%
(CH3)2S(g2)	FACT53	3,25E-16	3,27E-16	3,46E-14	%	100,00%
CH3SSCH3(g)	FACT53	2,46E-22	2,48E-22	2,62E-20	%	100,00%
HCNS(g)	FACT53	2,01E-13	2,02E-13	2,14E-11	%	100,00%
CH3NCS(g)	FACT53	2,06E-20	2,07E-20	2,19E-18	%	100,00%
O2S(OH)2(g)	FACT53	5,73E-23	5,78E-23	6,11E-21	%	100,00%

C2H4OS(g)	FACT53	3,00E-15	3,03E-15	3,20E-13	%	100,00%
(CH3)2SO(g)	FACT53	2,29E-25	2,30E-25	2,43E-23	%	100,00%
(CH3)2SO2(g)	FACT53	2,45E-29	2,47E-29	2,60E-27	%	100,00%
HCl(g)	FACT53	7,58E-05	7,64E-05	8,08E-03	%	100,00%
CHCl(g)	FACT53	9,15E-25	9,22E-25	9,75E-23	%	100,00%
CH3Cl(g)	FACT53	1,22E-11	1,22E-11	1,29E-09	%	100,00%
C2HCl(g)	FACT53	6,24E-20	6,29E-20	6,64E-18	%	100,00%
CH2CHCl(g)	FACT53	6,27E-18	6,32E-18	6,67E-16	%	100,00%
C2H5Cl(g)	FACT53	1,17E-17	1,18E-17	1,25E-15	%	100,00%
CH2Cl2(g)	FACT53	4,37E-20	4,41E-20	4,66E-18	%	100,00%
CH2CCl2(g)	FACT53	7,76E-26	7,82E-26	8,26E-24	%	100,00%
CH2CCl2(g2)	FACT53	6,29E-26	6,34E-26	6,70E-24	%	100,00%
CH2CCl2(g3)	FACT53	5,64E-26	5,68E-26	6,00E-24	%	100,00%
CH3CHCl2(g)	FACT53	4,85E-26	4,89E-26	5,17E-24	%	100,00%
CHCl3(g)	FACT53	2,48E-29	2,50E-29	2,64E-27	%	100,00%
CHClCCl2(g)	FACT53	2,01E-34	2,02E-34	2,14E-32	%	100,00%
CHCl2CH2Cl(g)	FACT53	1,53E-34	1,54E-34	1,63E-32	%	100,00%
CHCl2CHCl2(g)	FACT53	1,02E-43	1,03E-43	1,09E-41	%	100,00%
C2Cl5H(g)	FACT53	2,57E-53	2,59E-53	2,73E-51	%	100,00%
HOCl(g)	FACT53	5,12E-18	5,16E-18	5,45E-16	%	100,00%
CH3COCl(g)	FACT53	1,45E-17	1,47E-17	1,55E-15	%	100,00%
(CH3)2OHCl(g)	FACT53	4,57E-26	4,61E-26	4,87E-24	%	100,00%
SiH3Cl(g)	FACT53	2,86E-23	2,89E-23	3,05E-21	%	100,00%
SiH2Cl2(g)	FACT53	1,27E-23	1,28E-23	1,35E-21	%	100,00%
SiHCl3(g)	FACT53	1,10E-24	1,11E-24	1,18E-22	%	100,00%
SiCH3Cl3(g)	FACT53	1,05E-29	1,06E-29	1,12E-27	%	100,00%
KH(g)	FACT53	3,32E-16	3,35E-16	3,54E-14	%	100,00%
KOH(g)	FACT53	1,26E-11	1,27E-11	1,35E-09	%	100,00%
(KOH)2(g)	FACT53	1,09E-20	1,10E-20	1,16E-18	%	100,00%
CaH(g)	FACT53	1,18E-29	1,19E-29	1,26E-27	%	100,00%
CaOH(g)	FACT53	4,54E-22	4,58E-22	4,83E-20	%	100,00%
Ca(OH)2(g)	FACT53	3,69E-17	3,72E-17	3,93E-15	%	100,00%
Fe(OH)2(g)	FACT53	6,16E-09	6,21E-09	6,56E-07	%	100,00%
		Totals 0.9390	0,9464	100,00%		
PURE SPECIES						
		Totals 0.0000	0	0,00%		
TOTAL H		0,939	0,9464			
-----	-----	-----	-----	-----	--	-----
ELEMENT K		Mole	Gram	Per Cent		Cumulate
GAS PHASE						
K(g)	FACT53	7,06E-13	2,76E-11	3,72E-07	%	3,72E-07
K2(g)	FACT53	1,02E-25	3,98E-24	5,35E-20	%	3,72E-07
KH(g)	FACT53	3,32E-16	1,30E-14	1,75E-10	%	3,72E-07
KCN(g)	FACT53	1,91E-15	7,48E-14	1,01E-09	%	3,73E-07
(KCN)2(g)	FACT53	2,93E-28	1,15E-26	1,54E-22	%	3,73E-07
KO(g)	FACT53	1,00E-22	3,91E-21	5,26E-17	%	3,73E-07

KOH(g)	FACT53	1,26E-11	4,94E-10	6,65E-06	%	7,03E-06
(KOH)2(g)	FACT53	1,09E-20	4,26E-19	5,73E-15	%	7,03E-06
K2SO4(g)	FACT53	1,54E-26	6,03E-25	8,12E-21	%	7,03E-06
KCl(g)	FACT53	1,47E-08	5,76E-07	7,75E-03	%	7,75E-03
(KCl)2(g)	FACT53	4,41E-13	1,72E-11	2,32E-07	%	7,75E-03
KMgCl3(g)	FACT53	1,50E-17	5,88E-16	7,91E-12	%	7,75E-03
KAlCl4(g)	FACT53	7,78E-23	3,04E-21	4,09E-17	%	7,75E-03
K2Al2Cl8(g)	FACT53	4,06E-45	1,59E-43	2,14E-39	%	7,75E-03
KCaCl3(g)	FACT53	1,40E-17	5,47E-16	7,36E-12	%	7,75E-03
KFeCl3(g)	FACT53	3,39E-14	1,32E-12	1,78E-08	%	7,75E-03
		Totals 1.4735E-08	5,76E-07	7,75E-03	%	
PURE SPECIES						
KAlSi2O6(s2)	FACT53	1,90E-04	7,43E-03	99,99%		100,00%
		Totals 1.9002E-04	7,43E-03	99,99%		
TOTAL K		1,90E-04	7,43E-03			
-----	-----	-----	-----	-----	--	-----
ELEMENT Mg		Mole	Gram	Per Cent		Cumulate
GAS PHASE						
Mg(g)	FACT53	6,46E-19	1,57E-17	5,69E-13	%	5,69E-13
Mg2(g)	FACT53	7,34E-40	1,78E-38	6,46E-34	%	5,69E-13
MgH(g)	FACT53	2,34E-21	5,69E-20	2,06E-15	%	5,71E-13
MgN(g)	FACT53	3,18E-28	7,73E-27	2,80E-22	%	5,71E-13
MgO(g)	FACT53	6,28E-26	1,53E-24	5,52E-20	%	5,71E-13
MgOH(g)	FACT53	3,86E-18	9,37E-17	3,39E-12	%	3,96E-12
Mg(OH)2(g)	FACT53	1,62E-14	3,95E-13	1,43E-08	%	1,43E-08
MgS(g)	FACT53	5,86E-22	1,42E-20	5,16E-16	%	1,43E-08
MgCl(g)	FACT53	8,19E-20	1,99E-18	7,20E-14	%	1,43E-08
MgCl2(g)	FACT53	6,34E-15	1,54E-13	5,58E-09	%	1,99E-08
(MgCl2)2(g)	FACT53	3,36E-27	8,17E-26	2,96E-21	%	1,99E-08
NaMgCl3(g)	FACT53	1,76E-18	4,27E-17	1,55E-12	%	1,99E-08
Na2MgCl4(g)	FACT53	2,32E-22	5,63E-21	2,04E-16	%	1,99E-08
Na2Mg2Cl6(g)	FACT53	1,77E-33	4,31E-32	1,56E-27	%	1,99E-08
MgAl2Cl8(g)	FACT53	5,62E-51	1,37E-49	4,94E-45	%	1,99E-08
MgAl3Cl11(g)	FACT53	6,63E-72	1,61E-70	5,83E-66	%	1,99E-08
KMgCl3(g)	FACT53	1,50E-17	3,65E-16	1,32E-11	%	1,99E-08
MgFe2Cl8(g)	FACT53	4,30E-44	1,04E-42	3,78E-38	%	1,99E-08
		Totals 2.2608E-14	5,50E-13	1,99E-08	%	
PURE SPECIES						
Mg2Al4Si5O18(s)	FACT53	1,14E-04	2,76E-03	100,00%		100,00%
		Totals 1.1364E-04	2,76E-03	100,00%		
TOTAL Mg		1,14E-04	2,76E-03			
-----	-----	-----	-----	-----	--	-----
ELEMENT N		Mole	Gram	Per Cent		Cumulate
GAS PHASE						
N(g)	FACT53	4,30E-22	6,02E-21	1,72E-17	%	1,72E-17
N2(g)	FACT53	2,49E-03	3,49E-02	99,87%		99,90%

N3(g)	FACT53	8,49E-28	1,19E-26	3,40E-23	%	99,90%
NH(g)	FACT53	1,02E-19	1,42E-18	4,08E-15	%	99,90%
NH2(g)	FACT53	8,74E-14	1,22E-12	3,50E-09	%	99,90%
NH3(g)	FACT53	3,20E-06	4,48E-05	0,13%		100,00%
HNNH(g)	FACT53	7,14E-20	1,00E-18	2,86E-15	%	100,00%
N2H4(g)	FACT53	1,90E-20	2,67E-19	7,64E-16	%	100,00%
CN(g)	FACT53	1,96E-19	2,74E-18	7,85E-15	%	100,00%
C2N(g)	FACT53	3,01E-25	4,21E-24	1,21E-20	%	100,00%
CNN(g)	FACT53	3,33E-31	4,66E-30	1,33E-26	%	100,00%
CNN(g2)	FACT53	5,26E-26	7,36E-25	2,11E-21	%	100,00%
(CN)2(g)	FACT53	8,68E-19	1,22E-17	3,48E-14	%	100,00%
C4N2(g)	FACT53	3,45E-30	4,84E-29	1,38E-25	%	100,00%
HCN(g)	FACT53	1,44E-08	2,02E-07	5,78E-04	%	100,00%
CH3NH2(g)	FACT53	2,03E-14	2,85E-13	8,15E-10	%	100,00%
CH3NC(g)	FACT53	1,14E-13	1,59E-12	4,56E-09	%	100,00%
C2H5N(g)	FACT53	2,58E-22	3,62E-21	1,04E-17	%	100,00%
(CH3)2NH(g)	FACT53	1,26E-22	1,76E-21	5,04E-18	%	100,00%
CH3N2H3(g)	FACT53	2,81E-28	3,93E-27	1,12E-23	%	100,00%
NO(g)	FACT53	1,92E-15	2,69E-14	7,71E-11	%	100,00%
N2O(g)	FACT53	1,20E-20	1,68E-19	4,81E-16	%	100,00%
NO2(g)	FACT53	4,96E-26	6,94E-25	1,99E-21	%	100,00%
NO3(g)	FACT53	5,84E-42	8,19E-41	2,34E-37	%	100,00%
N2O3(g)	FACT53	1,24E-45	1,74E-44	4,99E-41	%	100,00%
N2O4(g)	FACT53	5,47E-57	7,67E-56	2,19E-52	%	100,00%
N2O5(g)	FACT53	1,73E-69	2,43E-68	6,95E-65	%	100,00%
HNO(g)	FACT53	3,77E-19	5,28E-18	1,51E-14	%	100,00%
N2H5OH(g)	FACT53	9,47E-27	1,33E-25	3,80E-22	%	100,00%
HONO(g)	FACT53	7,46E-24	1,05E-22	2,99E-19	%	100,00%
HONO(g2)	FACT53	9,62E-24	1,35E-22	3,86E-19	%	100,00%
HONO2(g)	FACT53	5,18E-35	7,25E-34	2,08E-30	%	100,00%
NCO(g)	FACT53	3,01E-19	4,22E-18	1,21E-14	%	100,00%
HNCO(g)	FACT53	5,09E-10	7,13E-09	2,04E-05	%	100,00%
CH3NO2(g)	FACT53	1,34E-32	1,88E-31	5,37E-28	%	100,00%
CH3CH2ONO2(g)	FACT53	6,12E-48	8,57E-47	2,45E-43	%	100,00%
NaCN(g)	FACT53	4,27E-14	5,98E-13	1,71E-09	%	100,00%
(NaCN)2(g)	FACT53	1,85E-24	2,60E-23	7,43E-20	%	100,00%
MgN(g)	FACT53	3,18E-28	4,46E-27	1,28E-23	%	100,00%
AlN(g)	FACT53	5,32E-41	7,45E-40	2,13E-36	%	100,00%
SiN(g)	FACT53	3,07E-31	4,30E-30	1,23E-26	%	100,00%
Si2N(g)	FACT53	2,02E-47	2,83E-46	8,09E-43	%	100,00%
NS(g)	FACT53	9,47E-16	1,33E-14	3,80E-11	%	100,00%
HCNS(g)	FACT53	2,01E-13	2,81E-12	8,04E-09	%	100,00%
CH3NCS(g)	FACT53	6,86E-21	9,61E-20	2,75E-16	%	100,00%
ClCN(g)	FACT53	1,13E-17	1,58E-16	4,53E-13	%	100,00%
ONCl(g)	FACT53	1,96E-25	2,74E-24	7,84E-21	%	100,00%
NO2Cl(g)	FACT53	8,63E-38	1,21E-36	3,46E-33	%	100,00%

KCN(g)	FACT53	1,91E-15	2,68E-14	7,67E-11	%	100,00%
(KCN)2(g)	FACT53	2,93E-28	4,11E-27	1,18E-23	%	100,00%
		Totals 2.4944E-03	3,49E-02	100,00%		
PURE SPECIES						
		Totals 0.0000	0	0,00%		
TOTAL N		2,49E-03	3,49E-02			
-----	-----	-----	-----	-----	--	-----
ELEMENT Na		Mole	Gram	Per Cent		Cumulate
GAS PHASE						
Na(g)	FACT53	1,58E-11	3,63E-10	5,39E-05	%	5,39E-05
Na2(g)	FACT53	1,87E-22	4,30E-21	6,38E-16	%	5,39E-05
NaH(g)	FACT53	3,32E-14	7,63E-13	1,13E-07	%	5,40E-05
NaCN(g)	FACT53	4,27E-14	9,81E-13	1,46E-07	%	5,42E-05
(NaCN)2(g)	FACT53	1,85E-24	4,26E-23	6,32E-18	%	5,42E-05
NaO(g)	FACT53	3,15E-21	7,25E-20	1,08E-14	%	5,42E-05
NaOH(g)	FACT53	3,77E-11	8,66E-10	1,29E-04	%	1,83E-04
(NaOH)2(g)	FACT53	6,40E-19	1,47E-17	2,18E-12	%	1,83E-04
Na2SO4(g)	FACT53	2,32E-25	5,33E-24	7,91E-19	%	1,83E-04
NaCl(g)	FACT53	4,40E-08	1,01E-06	0,15%		0,15%
(NaCl)2(g)	FACT53	7,09E-12	1,63E-10	2,42E-05	%	0,15%
NaMgCl3(g)	FACT53	1,76E-18	4,04E-17	6,00E-12	%	0,15%
Na2MgCl4(g)	FACT53	4,63E-22	1,06E-20	1,58E-15	%	0,15%
Na2Mg2Cl6(g)	FACT53	1,77E-33	4,07E-32	6,04E-27	%	0,15%
NaAlCl4(g)	FACT53	5,04E-23	1,16E-21	1,72E-16	%	0,15%
Na2Al2Cl8(g)	FACT53	4,19E-46	9,63E-45	1,43E-39	%	0,15%
NaFeCl4(g)	FACT53	9,12E-20	2,10E-18	3,11E-13	%	0,15%
		Totals 4.4075E-08	1,01E-06	0,15%		
PURE SPECIES						
NaAlSi3O8(s2)	FACT53	2,93E-05	6,73E-04	99,85%		100,00%
		Totals 2.9273E-05	6,73E-04	99,85%		
TOTAL Na		2,93E-05	6,74E-04			
-----	-----	-----	-----	-----	--	-----
ELEMENT O		Mole	Gram	Per Cent		Cumulate
GAS PHASE						
O(g)	FACT53	3,10E-19	4,96E-18	6,25E-17	%	6,25E-17
O2(g)	FACT53	1,80E-19	2,88E-18	3,62E-17	%	9,87E-17
O3(g)	FACT53	2,76E-39	4,41E-38	5,56E-37	%	9,87E-17
OH(g)	FACT53	1,35E-11	2,17E-10	2,73E-09	%	2,73E-09
H2O(g)	FACT53	0,1651	2,641	33,28%		33,30%
HOO(g)	FACT53	4,26E-22	6,81E-21	8,59E-20	%	33,30%
HOOH(g)	FACT53	7,84E-19	1,25E-17	1,58E-16	%	33,30%
CO(g)	FACT53	0,1391	2,226	28,05%		61,30%
C2O(g)	FACT53	1,53E-20	2,45E-19	3,09E-18	%	61,30%
CO2(g)	FACT53	0,1665	2,663	33,56%		94,90%
C3O2(g)	FACT53	7,43E-16	1,19E-14	1,50E-13	%	94,90%
HCO(g)	FACT53	1,97E-11	3,15E-10	3,97E-09	%	94,90%

H2CO(g)	FACT53	7,64E-08	1,22E-06	1,54E-05	%	94,90%
CH3OH(g)	FACT53	2,40E-10	3,84E-09	4,83E-08	%	94,90%
CH2CO(g)	FACT53	8,54E-11	1,37E-09	1,72E-08	%	94,90%
C2H4O(g)	FACT53	7,32E-19	1,17E-17	1,48E-16	%	94,90%
C2H4O(g2)	FACT53	2,05E-13	3,27E-12	4,12E-11	%	94,90%
CH3CH2OH(g)	FACT53	2,11E-15	3,38E-14	4,25E-13	%	94,90%
CH3CH2OH(g2)	FACT53	1,58E-19	2,53E-18	3,19E-17	%	94,90%
HCOOH(g)	FACT53	1,38E-09	2,21E-08	2,79E-07	%	94,90%
CH3COOH(g)	FACT53	1,85E-13	2,96E-12	3,73E-11	%	94,90%
NO(g)	FACT53	1,92E-15	3,08E-14	3,88E-13	%	94,90%
N2O(g)	FACT53	5,99E-21	9,59E-20	1,21E-18	%	94,90%
NO2(g)	FACT53	9,91E-26	1,59E-24	2,00E-23	%	94,90%
NO3(g)	FACT53	1,75E-41	2,81E-40	3,53E-39	%	94,90%
N2O3(g)	FACT53	1,87E-45	2,99E-44	3,76E-43	%	94,90%
N2O4(g)	FACT53	1,09E-56	1,75E-55	2,21E-54	%	94,90%
N2O5(g)	FACT53	4,33E-69	6,93E-68	8,74E-67	%	94,90%
HNO(g)	FACT53	3,77E-19	6,03E-18	7,60E-17	%	94,90%
N2H5OH(g)	FACT53	4,74E-27	7,58E-26	9,55E-25	%	94,90%
HONO(g)	FACT53	1,49E-23	2,39E-22	3,01E-21	%	94,90%
HONO(g2)	FACT53	1,92E-23	3,08E-22	3,88E-21	%	94,90%
HONO2(g)	FACT53	1,55E-34	2,49E-33	3,13E-32	%	94,90%
NCO(g)	FACT53	3,01E-19	4,82E-18	6,07E-17	%	94,90%
HNCO(g)	FACT53	5,09E-10	8,15E-09	1,03E-07	%	94,90%
CH3NO2(g)	FACT53	2,68E-32	4,28E-31	5,40E-30	%	94,90%
CH3CH2ONO2(g)	FACT53	1,84E-47	2,94E-46	3,70E-45	%	94,90%
NaO(g)	FACT53	3,15E-21	5,05E-20	6,36E-19	%	94,90%
NaOH(g)	FACT53	3,77E-11	6,03E-10	7,59E-09	%	94,90%
(NaOH)2(g)	FACT53	6,40E-19	1,02E-17	1,29E-16	%	94,90%
MgO(g)	FACT53	6,28E-26	1,00E-24	1,27E-23	%	94,90%
MgOH(g)	FACT53	3,86E-18	6,17E-17	7,77E-16	%	94,90%
Mg(OH)2(g)	FACT53	3,25E-14	5,20E-13	6,55E-12	%	94,90%
AlO(g)	FACT53	8,15E-28	1,30E-26	1,64E-25	%	94,90%
AlO2(g)	FACT53	6,21E-33	9,94E-32	1,25E-30	%	94,90%
Al2O(g)	FACT53	7,60E-36	1,22E-34	1,53E-33	%	94,90%
(AlO)2(g)	FACT53	1,27E-36	2,04E-35	2,56E-34	%	94,90%
AlOH(g)	FACT53	4,48E-30	7,17E-29	9,03E-28	%	94,90%
AlOH(g2)	FACT53	9,13E-20	1,46E-18	1,84E-17	%	94,90%
OAlOH(g)	FACT53	1,77E-18	2,83E-17	3,57E-16	%	94,90%
SiO(g)	FACT53	5,90E-17	9,44E-16	1,19E-14	%	94,90%
SO(g)	FACT53	1,24E-11	1,98E-10	2,50E-09	%	94,90%
SO2(g)	FACT53	3,93E-10	6,28E-09	7,91E-08	%	94,90%
SO3(g)	FACT53	1,74E-19	2,78E-18	3,50E-17	%	94,90%
SSO(g)	FACT53	1,40E-13	2,24E-12	2,82E-11	%	94,90%
O2S(OH)2(g)	FACT53	1,15E-22	1,84E-21	2,31E-20	%	94,90%
COS(g)	FACT53	1,03E-05	1,64E-04	2,07E-03	%	94,90%
C2H4OS(g)	FACT53	7,51E-16	1,20E-14	1,51E-13	%	94,90%

(CH3)2SO(g)	FACT53	3,81E-26	6,09E-25	7,68E-24	%	94,90%
(CH3)2SO2(g)	FACT53	8,15E-30	1,30E-28	1,64E-27	%	94,90%
Na2SO4(g)	FACT53	4,64E-25	7,42E-24	9,35E-23	%	94,90%
ClO(g)	FACT53	2,71E-23	4,34E-22	5,46E-21	%	94,90%
ClO2(g)	FACT53	2,12E-36	3,40E-35	4,28E-34	%	94,90%
Cl2O(g)	FACT53	5,33E-35	8,53E-34	1,07E-32	%	94,90%
HOCl(g)	FACT53	5,12E-18	8,19E-17	1,03E-15	%	94,90%
COCl(g)	FACT53	7,49E-15	1,20E-13	1,51E-12	%	94,90%
COCl2(g)	FACT53	8,64E-21	1,38E-19	1,74E-18	%	94,90%
CH3COCl(g)	FACT53	4,85E-18	7,75E-17	9,77E-16	%	94,90%
(CH3)2OHCl(g)	FACT53	6,53E-27	1,04E-25	1,32E-24	%	94,90%
ONCl(g)	FACT53	1,96E-25	3,13E-24	3,94E-23	%	94,90%
NO2Cl(g)	FACT53	1,73E-37	2,76E-36	3,48E-35	%	94,90%
OAlCl(g)	FACT53	1,99E-20	3,19E-19	4,01E-18	%	94,90%
SOCI2(g)	FACT53	1,78E-25	2,84E-24	3,58E-23	%	94,90%
SO2Cl2(g)	FACT53	6,98E-33	1,12E-31	1,41E-30	%	94,90%
KO(g)	FACT53	1,00E-22	1,60E-21	2,02E-20	%	94,90%
KOH(g)	FACT53	1,26E-11	2,02E-10	2,55E-09	%	94,90%
(KOH)2(g)	FACT53	1,09E-20	1,74E-19	2,19E-18	%	94,90%
K2SO4(g)	FACT53	3,09E-26	4,94E-25	6,22E-24	%	94,90%
CaO(g)	FACT53	1,91E-30	3,06E-29	3,85E-28	%	94,90%
CaOH(g)	FACT53	4,54E-22	7,26E-21	9,15E-20	%	94,90%
Ca(OH)2(g)	FACT53	3,69E-17	5,91E-16	7,45E-15	%	94,90%
FeO(g)	FACT53	7,07E-18	1,13E-16	1,42E-15	%	94,90%
Fe(OH)2(g)	FACT53	6,16E-09	9,85E-08	1,24E-06	%	94,90%
Fe(CO)5(g)	FACT53	1,49E-25	2,38E-24	3,00E-23	%	94,90%
		Totals 0.4707	7,531	94,88%		
PURE SPECIES						
SiO2(s2)	FACT53	1,74E-02	0,2784	3,51%		
Al6Si2O13(s)	FACT53	2,09E-03	3,34E-02	0,42%		
NaAlSi3O8(s2)	FACT53	2,34E-04	3,75E-03	4,72E-02	%	98,90%
Mg2Al4Si5O18(s)	FACT53	1,02E-03	1,64E-02	0,21%		
KAlSi2O6(s2)	FACT53	1,14E-03	1,82E-02	0,23%		
CaAl2Si2O8(s2)	FACT53	1,16E-03	1,85E-02	0,23%		
Fe2Al4Si5O18(s)	FACT53	2,34E-03	3,74E-02	0,47%		
		Totals 2.5382E-02	0,4061	5,12%		
TOTAL O		0,4961	7,937			
ELEMENT S		Mole	Gram	Per Cent	Cumulate	
GAS PHASE						
S(g)	FACT53	9,94E-13	3,19E-11	1,39E-07	%	1,39E-07
S2(g)	FACT53	1,70E-09	5,45E-08	2,37E-04	%	2,38E-04
S3(g)	FACT53	4,69E-15	1,51E-13	6,56E-10	%	2,38E-04
S4(g)	FACT53	4,08E-20	1,31E-18	5,70E-15	%	2,38E-04
S5(g)	FACT53	1,91E-25	6,14E-24	2,67E-20	%	2,38E-04
S6(g)	FACT53	9,89E-30	3,17E-28	1,38E-24	%	2,38E-04
S7(g)	FACT53	1,50E-34	4,81E-33	2,10E-29	%	2,38E-04

S8(g)	FACT53	9,11E-40	2,92E-38	1,27E-34	%	2,38E-04
HS(g)	FACT53	2,46E-08	7,90E-07	3,44E-03	%	3,68E-03
H2S(g)	FACT53	7,05E-04	2,26E-02	98,56%		98,60%
H2S2(g)	FACT53	2,24E-09	7,17E-08	3,12E-04	%	98,60%
CS(g)	FACT53	2,06E-12	6,60E-11	2,88E-07	%	98,60%
CS2(g)	FACT53	6,40E-10	2,05E-08	8,95E-05	%	98,60%
CH3SH(g)	FACT53	6,98E-11	2,24E-09	9,76E-06	%	98,60%
C2H4S(g)	FACT53	6,90E-18	2,21E-16	9,65E-13	%	98,60%
(CH3)2S(g)	FACT53	6,64E-18	2,13E-16	9,27E-13	%	98,60%
(CH3)2S(g2)	FACT53	5,41E-17	1,74E-15	7,56E-12	%	98,60%
CH3SSCH3(g)	FACT53	8,19E-23	2,62E-21	1,14E-17	%	98,60%
NS(g)	FACT53	9,47E-16	3,04E-14	1,32E-10	%	98,60%
HCNS(g)	FACT53	2,01E-13	6,43E-12	2,80E-08	%	98,60%
CH3NCS(g)	FACT53	6,86E-21	2,20E-19	9,59E-16	%	98,60%
SO(g)	FACT53	1,24E-11	3,97E-10	1,73E-06	%	98,60%
SO2(g)	FACT53	1,96E-10	6,29E-09	2,74E-05	%	98,60%
SO3(g)	FACT53	5,79E-20	1,86E-18	8,09E-15	%	98,60%
SSO(g)	FACT53	2,80E-13	8,97E-12	3,91E-08	%	98,60%
O2S(OH)2(g)	FACT53	2,87E-23	9,19E-22	4,01E-18	%	98,60%
COS(g)	FACT53	1,03E-05	3,29E-04	1,43%		100,00%
C2H4OS(g)	FACT53	7,51E-16	2,41E-14	1,05E-10	%	100,00%
(CH3)2SO(g)	FACT53	3,81E-26	1,22E-24	5,32E-21	%	100,00%
(CH3)2SO2(g)	FACT53	4,08E-30	1,31E-28	5,70E-25	%	100,00%
Na2SO4(g)	FACT53	1,16E-25	3,72E-24	1,62E-20	%	100,00%
MgS(g)	FACT53	5,86E-22	1,88E-20	8,19E-17	%	100,00%
AlS(g)	FACT53	5,29E-28	1,70E-26	7,39E-23	%	100,00%
Al2S(g)	FACT53	1,16E-44	3,71E-43	1,62E-39	%	100,00%
Al2S2(g)	FACT53	3,64E-44	1,17E-42	5,08E-39	%	100,00%
SiS(g)	FACT53	7,92E-19	2,54E-17	1,11E-13	%	100,00%
SiS2(g)	FACT53	4,46E-23	1,43E-21	6,23E-18	%	100,00%
SCl(g)	FACT53	7,61E-18	2,44E-16	1,06E-12	%	100,00%
S2Cl(g)	FACT53	3,19E-18	1,02E-16	4,46E-13	%	100,00%
SCl2(g)	FACT53	1,23E-21	3,95E-20	1,72E-16	%	100,00%
ClSSCl(g)	FACT53	4,38E-26	1,40E-24	6,12E-21	%	100,00%
SOCl2(g)	FACT53	1,78E-25	5,69E-24	2,48E-20	%	100,00%
SO2Cl2(g)	FACT53	3,49E-33	1,12E-31	4,87E-28	%	100,00%
K2SO4(g)	FACT53	7,71E-27	2,47E-25	1,08E-21	%	100,00%
CaS(g)	FACT53	1,42E-26	4,56E-25	1,99E-21	%	100,00%
FeS(g)	FACT53	1,23E-15	3,95E-14	1,72E-10	%	100,00%
ZnS(g)	FACT53	2,88E-12	9,24E-11	4,03E-07	%	100,00%
Totals 7.1559E-04			2,29E-02	100,00%		
PURE SPECIES						
Totals 0.0000			0	0,00%		
TOTAL S		7,16E-04	2,29E-02			
-----	-----	-----	-----	-----	--	-----
ELEMENT Si		Mole	Gram	Per Cent		Cumulate



GAS PHASE						
Si(g)	FACT53	4,41E-31	1,24E-29	4,11E-27	%	4,11E-27
Si2(g)	FACT53	1,42E-51	3,98E-50	1,32E-47	%	4,11E-27
Si3(g)	FACT53	9,83E-69	2,76E-67	9,17E-65	%	4,11E-27
SiH(g)	FACT53	1,09E-29	3,06E-28	1,02E-25	%	1,06E-25
SiH4(g)	FACT53	6,19E-24	1,74E-22	5,77E-20	%	5,78E-20
Si2H6(g)	FACT53	2,23E-47	6,27E-46	2,08E-43	%	5,78E-20
SiC(g)	FACT53	3,08E-43	8,64E-42	2,87E-39	%	5,78E-20
SiC2(g)	FACT53	1,04E-38	2,92E-37	9,69E-35	%	5,78E-20
Si2C(g)	FACT53	7,10E-50	1,99E-48	6,63E-46	%	5,78E-20
SiN(g)	FACT53	3,07E-31	8,61E-30	2,86E-27	%	5,78E-20
Si2N(g)	FACT53	4,03E-47	1,13E-45	3,77E-43	%	5,78E-20
SiO(g)	FACT53	5,90E-17	1,66E-15	5,51E-13	%	5,51E-13
SiS(g)	FACT53	7,92E-19	2,22E-17	7,39E-15	%	5,58E-13
SiS2(g)	FACT53	2,23E-23	6,26E-22	2,08E-19	%	5,58E-13
SiCl(g)	FACT53	8,54E-30	2,40E-28	7,97E-26	%	5,58E-13
SiCl2(g)	FACT53	3,41E-24	9,57E-23	3,18E-20	%	5,58E-13
SiCl3(g)	FACT53	6,92E-26	1,94E-24	6,46E-22	%	5,58E-13
SiCl4(g)	FACT53	2,25E-26	6,31E-25	2,10E-22	%	5,58E-13
SiH3Cl(g)	FACT53	9,55E-24	2,68E-22	8,91E-20	%	5,58E-13
SiH2Cl2(g)	FACT53	6,34E-24	1,78E-22	5,92E-20	%	5,58E-13
SiHCl3(g)	FACT53	1,10E-24	3,10E-23	1,03E-20	%	5,58E-13
SiCH3Cl3(g)	FACT53	3,51E-30	9,85E-29	3,28E-26	%	5,58E-13
Totals		5.9767E-17	1,68E-15	5,58E-13	%	
PURE SPECIES						
SiO2(s2)	FACT53	8,70E-03	0,2443	81,21%		81,20%
Al6Si2O13(s)	FACT53	3,21E-04	9,03E-03	3,00%		84,20%
NaAlSi3O8(s2)	FACT53	8,78E-05	2,47E-03	0,82%		85,00%
Mg2Al4Si5O18(s)	FACT53	2,84E-04	7,98E-03	2,65%		87,70%
KAlSi2O6(s2)	FACT53	3,80E-04	1,07E-02	3,55%		91,20%
CaAl2Si2O8(s2)	FACT53	2,90E-04	8,13E-03	2,70%		93,90%
Fe2Al4Si5O18(s)	FACT53	6,49E-04	1,82E-02	6,06%		100,00%
Totals		1.0712E-02	0,3009	100,00%		
TOTAL Si		1,07E-02	0,3009			
-----	-----	-----	-----	-----	--	-----
ELEMENT Zn						
		Mole	Gram	Per Cent		Cumulate
GAS PHASE						
Zn(g)	FACT53	5,61E-06	3,67E-04	99,98%		100,00%
ZnS(g)	FACT53	2,88E-12	1,88E-10	5,14E-05	%	100,00%
ZnCl2(g)	FACT53	9,62E-10	6,29E-08	1,71E-02	%	100,00%
Totals		5.6125E-06	3,67E-04	100,00%		
PURE SPECIES						
Totals		0.0000	0	0,00%		
TOTAL Zn		5,61E-06	3,67E-04			